

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

APR 10 1933

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse E. Schweidler unter Mitwirkung von E. Abel, J. M. Eder, F. Emich, R. Kremann, A. Skrabal, E. Späth und R. Wegscheider

62. Band, 3. Heft

(Mit 6 Textfiguren)

(Ausgegeben im März 1933)



Leipzig 1933

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.
Wien und Leipzig

Monatsh. Chem.

INHALT

	Seite
Griengl F., Koller O. und Radda M., Versuche über Zusammenhänge von Turbulenzreibung und Konstitution von Flüssigkeiten. (Mit 4 Textfiguren.)	131
Pestemer M. und Platten O., Über das Leitvermögen binärer bzw. ternärer teilweise mischbarer Flüssigkeitsgemische mit einer zumindest schwach elektrolytischen Komponente. (Mit 2 Textfiguren.)	152
Koller G. und Pfeiffer G., Über die Konstitution der Pinastrinsäure	160
Koller G. und Pfeiffer G., Über die Glabratsäure.	169
Pongratz A. und Zinke A., Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (XXXIX. Mitteilung.)	172
Lock G., Zur Kenntnis der Cannizzarosen Reaktion. (II. Mitteilung.)	178

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Machek G.,** Über die Einwirkung von Zyngas auf Phenole und Naphthole. II. Dizyan und die Trioxybenzole. III. Dizyan und einige Naphthole.
- Fraenkel E. und Zellner J.,** Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. XXIV. Über *Heracleum spondylium* L.
- Klima J.,** Zur Chemie der Flechten. II. *Alectoria ochroleuca* Ehrh.
- Lukacs L. und Zellner J.,** Zur Chemie der höheren Pilze. (XXII. Mitteilung.) Über *Ganoderma lucidum* Leiß, *Hydnum imbricatum* L. und *Cantharellus clavatus* Pers.
- Müller W. J.,** Zur Theorie der Passivitätserscheinungen XVIII. Über Schwankungserscheinungen bei anodischer Passivierung. (Mit 7 Textfiguren.)

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungs-Ausschusses gesendet werden.

Versuche über Zusammenhänge von Turbulenzreibung und Konstitution von Flüssigkeiten

Von

FRANZ GRIENGL, OSWALD KOFLER und MARIA RADDA

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. November 1932)

Zwecks Verfolgung des Wertes der Valenzbetätigung der Komponenten binärer Gemische unter dem Einfluß äußerer Kraftfelder schien R. KREMANN, H. ROTH und R. SPRINGER¹ die Untersuchung der inneren Reibung eine geeignete Methode zu sein, und sie konstruierten zu diesem Zwecke einen in Fig. 1 ihrer Abhandlung schematisch in Seiten- und Grundriß wiedergegebenen Apparat. In diesem Apparat waren von vornherein die Bedingungen für POISEUILLESCHES Strömung, für die bislang allein die Zusammenhänge mit der Konstitution von Flüssigkeiten bzw. binärer Flüssigkeitsgemische untersucht worden waren, nicht gegeben.

Vergleicht man nämlich die relativen Reibungswerte der einzelnen Komponenten der von den oben genannten Autoren untersuchten binären Systeme, gemessen in dem von ihnen verwendeten Apparat mit den im OSTWALDSCHEN Apparat gemessenen relativen Werten der POISEUILLESCHEN Reibung, z. B. für 0°, so sieht man, daß die bei gleicher Temperatur im KREMANN-SPRINGER-ROTHSCHEN Apparat gemessenen Werte der relativen Viskositäten höher sind und eine ganz andere Reihung aufweisen als die im OSTWALDSCHEN Viskosimeter gemessenen POISEUILLESCHEN Viskositäten.

Aus dieser Tatsache schon wird die von obgenannten Autoren von vornherein gemachte Annahme, daß in ihrem Apparat eine Turbulenz- oder hydraulische Strömung vorliegt, wahrscheinlich.

Während bei der dem bekannten HAGEN-POISEUILLESCHEN

¹ R. KREMANN, R. SPRINGER und H. ROTH, Z. physikal. Chem. 130, Cohen-Festband, 1927, S. 415 und Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 1, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 271.

Gesetz² gehorchenden, laminaren Strömung die Strömungsrichtung überall parallel den Wänden gerichtet und die Geschwindigkeitsverteilung in jedem Querschnitt die gleiche ist und die Impulsübertragung zwischen benachbarten Schichten molekular erfolgt, wird bei der bei größeren Geschwindigkeiten auftretenden turbulenten oder hydraulischen Reibung die Hauptbewegung von Strömungsbewegungen überlagert, die auch Querbewegungen enthalten. Bei letzterer wächst der Druckabfall schneller mit der Geschwindigkeit, und die Impulsübertragung zwischen benachbarten Schichten geht hier in größeren, unregelmäßigen Gebilden (Molekülkomplexen) vonstatten.

Nach OSBORNE REYNOLD³ bedingt die kinematische Viskosität, d. i. der Viskositätskoeffizient η , dividiert durch die Dichte, den Typus der Strömung, und die Bedingungen für die Strömung in einer beliebigen Röhre und für eine beliebige Flüssigkeit können durch die nach ihm benannte REYNOLDSsche Zahl $R = \frac{u \cdot r \cdot d}{\eta}$ charakterisiert werden⁴. Diejenige REYNOLDSsche Zahl, welche den sehr plötzlich erfolgenden Übergang der laminaren Strömung zur turbulenten kennzeichnet, hat man als kritische REYNOLDSsche Zahl R_k bezeichnet, wenngleich ihr Wert sich sehr stark beeinflussen läßt, so daß man im allgemeinen von einer *unteren* und *oberen* Grenze der kritischen Zahl sprechen muß, wobei sich ergab, daß die kritische Zahl sehr hoch hinaufgedrückt werden kann, wenn man auf möglichst störungsfreien Einlauf achtet. Andererseits erhält man einen sehr niederen Wert für die R -Zahl, wenn man für möglichst viel Störungen beim Einlauf sorgt, etwa durch lebhafte Bewegung der Flüssigkeit im Reservoir oder Verwendung eines scharfkantigen Einlaufes.

Während die obere Grenze der REYNOLDSchen Zahl sehr schwankt und von der äußeren Bedingung abhängig ist⁵, hat

² G. HAGEN, Pogg. Ann. 46, 1839, S. 423; POISEUILLE, Compt. rend. 11, 1840; 12, 1841; Mém. des Savants étrangers 9, 1846.

³ O. REYNOLD, Phil. Trans. 2, Papers Band, 1883, S. 81.

⁴ u = mittlere Geschwindigkeit, Durchflußmenge: Querschnitt (cm/s), r = Durchmesser (cm), d = Dichte (g/cm^3), η = Zähigkeitskoeffizient, definitionsgemäß gegeben durch die Form „Druck“: Geschwindigkeitsgefälle (g/cms).

⁵ REYNOLD, loc. cit. BARNES H. P., Proc. of the Roy. Soc. of London 74, 1905, S. 341; COKER und CLEMENT S. B., Phil. Trans. of the Roy. Soc. of London (A) 201, 1903, S. 45; WALFRIED v. ECKMAN(N), Ark. f. Math., Astr. och Fysik 6, Nr. 12, 1911.

L. SCHILLER⁶ bei seinen systematischen Untersuchungen der Abhängigkeit der kritischen Zahl vom Einlauf als untere Grenze den Wert von 1160 erhalten. Auch für Röhren mit vom Kreis abweichender Berandung, z. B. für alle quadratisch oder rechtwinklig begrenzten Röhren⁷, für das Strömen von Wasser durch ringförmige Spalten zwischen zwei coaxialen Zylindern⁸ verschiedener Spaltweiten⁹ sowie für offene Gerinne¹⁰ existieren je kritische Zahlen, deren Werte jeweils sehr verschieden sind und durch die jeweiligen Versuchsbedingungen bestimmt werden.

Nach L. SCHILLER¹¹ bzw. S. PRANDTL¹² bildet sich vornehmlich an scharfen Kanten eine Trennungsschicht, die dann in Wirbel zerfällt und dadurch Störungen in der Strömung hervorruft, so daß dieselbe turbulent wird.

Während nach L. SCHILLER¹¹ die Rauhigkeit zurücktritt gegen die Kantigkeit des Einlaufes, indem er bei scharfkantigem Einlauf sowohl bei rauhem als glattem Rohr die gleiche kritische Zahl von 1400 aber durch Abrundung beim Einlauf bei $R = 10.000$ noch Laminarströmung erhielt, fand W. RUCKES¹³ bei seinen Versuchen mit Eisenkapillaren von 0,4 mm l. W. mit großer relativer Rauhigkeit $R = 200-250$ und K. FROMM¹⁴ erhielt als Resultat, daß gerade beim kleinsten Durchmesser, d. h. der größten relativen Rauhigkeit, bei den niedrigen R -Werten bis zu $R_k = 1250$ noch Laminarströmung herrscht, während die Rohre mit kleiner relativer Rauhigkeit dort schon auf erhöhten Widerstand hinweisen¹⁵.

Auch die Körpergestalt eines in die Strömungsrichtung eingebrachten Körpers spielt für den Übergang von Laminar- zur Turbulenzreibung, also den Wert der kritischen REYNOLDSCHEN Zahl, eine Rolle. Wenn eine Flüssigkeit an einen quer zur Strömungsrichtung derselben gestellten Körper, z. B. eine Platte, anströmt, so haftet die Flüssigkeit an der Platte und es entsteht

⁶ SCHILLER L., Forschungsarbeiten a. f. d. Gebiete des Ingenieurwesens (H.) 248, 1922.

⁷ SCHILLER L., Z. ang. Math. und Mech. Band 3/10, 1923.

⁸ BECKER, Forschungsarbeiten a. f. d. Gebiete des Ingenieurwesens (H) 48, 1907.

⁹ LONSDALE TH., Phil. Mag. (6) 46, 1923, S. 163—169.

¹⁰ HOPF L., Z. ang. Math. und Mech. 3, 1923, S. 329.

¹¹ SCHILLER, loc. cit.

¹² PRANDTL S., Verh. d. 3. Intern. Math. Ver. Heidelberg 1905.

¹³ W. RUCKES, Diss., Würzburg 1908; Ann. Physik (4) 25, 1908, S. 983.

¹⁴ FROMM, Z. ang. Math. und Mech. 3, 1923, S. 339.

¹⁵ Vgl. HOPF, cit. 10.

somit eine Stauung, es bildet sich eine Grenzschicht, die stromabwärts wächst, und es erhält die Grenzschicht um so leichter eine derartige Dicke, daß der Umschlag zur turbulenten Grenzschichtströmung erfolgt, je länger und je unsymmetrischer der in die Strömungsrichtung gebrachte Körper ist. Auch hier kann wieder die kritische Zahl wesentlich herabgedrückt werden, wenn für Unruhe in der ausströmenden Flüssigkeit, also für das Entstehen turbulenter Bewegung in der Grenzschicht gesorgt wird oder man die Platten oder Streben noch besonders anraucht¹⁶.

Wir sehen also, daß in dem KREMANN-SPRINGER-ROTHSCHEN Apparaturtypus unzweifelhaft der kritische Wert der REYNOLDSCHEN Konstanten überschritten wird und es zu einer turbulenten Strömung kommen muß. In dem in Fig. 1 der Abhandlung von R. KREMANN, SPRINGER und ROTH¹ schematisch dargestellten Apparat, der als Ausflußrohr eine Art von den sogenannten PONCELET-Kanälen enthält, wurden drei verschiedene Typen I. II und III derselben ausprobiert, die sich durch verschiedene Gerinne (vgl. Tabelle 1 dieser Arbeit) auszeichneten.

Die Flüssigkeit tritt hierbei aus dem Reservoir durch einen schmalen, senkrechten Spalt aus und strömt dann die erste Rauigkeitsgröße, eine rechteckige Platte, z. B. bei Apparat II mit dem Seitenverhältnis 1 : 2, an.

Die Platte wird nur einseitig umflossen und bildet jeweils mit der Kammerwand wiederum einen Spalt. Wir sehen, daß die Platten nicht sich gegenüberstehen, sondern daß in gleichen Abständen eine Platte und ein Stück Wand den schon angeführten Spalt bilden. Das ganze Kammerbild gleicht einem rechteckigen Rohre, welches immer in gleichen Abständen in abwechselnder Richtung rechtwinklig gekrümmt ist. Die Platten sind 2 mm dick, die Plattenfronten sind nicht poliert, sondern rau gehalten. Die Einströmstelle ist ein schmaler Spalt von 2 cm Höhe und 2 mm Breite. Die Dicke der einen Einströmungsplatte ist 2 mm stark und besitzt zwei scharfe Kanten, die andere Einströmfläche zeigt eine scharfe Ecke und bildet mit der ersten Platte einen rechten Winkel. Der Durchmesser beträgt, da alle Platten 2 mm voneinander entfernt sind und jeder Ausflußspalt 2 mm

¹⁶ Vgl. H. BLASIUS, Z. Math. und Physik 56, Heft 1, 1908. K. FROMM, L. SCHILLER, L. HOPF, loc. cit. sowie J. M. BURGERS und B. G. VAN DER HEGGE ZIJNEN, Versl. Ak. Amsterdam 13, S. 32. Handbuch der Physik, herausgegeben von H. GEIGER und K. SCHIEL, Verlag Springer, Berlin, 7, 1927, S. 154.

weit ist, 2 mm. Im ganzen sind 14 Platten und ebenso viele Knicke angebracht. Hinter der letzten Platte ist eine größere Kammer gebildet, an deren Vorderseite ein Loch gebohrt ist, an welches ein kurzes Messingrohr angesetzt ist. Beim Ausfließen der Flüssigkeit beobachtet man, daß dies nur stoßweise vor sich geht.

Wenn wir also, was für die Reproduzierbarkeit der Meßresultate, wie wir noch sehen werden, von größter Bedeutung ist, eine vollkommen beruhigte Flüssigkeit in unseren Apparat strömen lassen, so wird nach unseren früheren Ausführungen die Strömung gleich bei der Einströmstelle von Störungen überlagert. Die Einströmstelle verursacht durch ihre scharfen Kanten Störungen, da sich ja, wie oben erwähnt, an scharfen Kanten eine Trennungsschicht bildet, die leicht in Wirbel zerfällt, die ihrerseits Turbulenz hervorrufen. Die nun schon mit Wirbel versehene Flüssigkeit strömt die erste Platte an, dadurch entsteht eine Stauung an derselben und im weiteren die oben besprochene Grenzschicht, die nun eine ziemliche Dicke erreichen kann, da die Platten im Verhältnis zur anströmenden Flüssigkeitsmenge lang sind, was aber wieder einen raschen Umschlag zur turbulenten Grenzschichtströmung bedingt.

Diese Erscheinungsfolge wiederholt sich in jeder Kammer von neuem bis zur Austrittsstelle. Die Bildung der turbulenten Grenzschichten wird aber noch erleichtert durch die aus der Eintrittsstelle mitgebrachten Störungen, wie auch durch die Rauigkeit der Platten selbst. Im Sinne dieser Darlegungen dürfte der KREMANNS-SPRINGER-ROTHSCHE Apparat den Grenzfall höchster Rauigkeit darstellen, in dem der Großteil der Energie der Flüssigkeit in Wirbelbildung aufgeht, und die Annahme einer turbulenten Strömung in demselben sicher berechtigt sein.

Gleichwohl haben R. KREMANNS, R. SPRINGER und H. ROTH bzw. R. SPRINGER und H. ROTH¹⁷ durch Untersuchung der inneren Reibung einer größeren Anzahl binärer Gemische gezeigt, daß man aus den Kurven der mit dem von ihnen konstruierten Apparate gemessenen inneren Reibung binärer Flüssigkeitsgemische bei positivem Verlauf auf Assoziationserscheinungen, auf die Existenz von Verbindungen mit ungefähr der gleichen Sicherheit schließen kann wie aus dem Verlauf der korrespondierenden Kurven der reinen POISEUILLESCHEN Reibung.

¹⁷ R. KREMANNS, R. SPRINGER und H. ROTH, Z. physikal. Chem. 130, Cohen-Festband, 1927, S. 415 und Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 1, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 271.

Es schien daher von Interesse, zu untersuchen, ob die Zusammenhänge zwischen POISEUILLESCHER innerer Reibung und chemischer Konstitution reiner Flüssigkeiten auch bezüglich der turbulenten Reibung jenes Grades, wie sie im genannten Apparat von R. KREMAN, ROTH und SPRINGER gemessen wird, vorliegen.

Versuchsmethode und Auswahl der Apparate.

Die aus einem Stück gefrästen vorerwähnten Apparate waren untereinander gleich dimensioniert bis auf die Dimensionen des Gerinnes, des Ausflußrohres und der Kammer vor demselben, wie sie in der folgenden Tabelle 1 angegeben sind. Bei den systematischen Viskositätsmessungen wurde für genaue Horizontaleinstel-

Tabelle 1.

Apparat	Reservoir			Gerinne			Kammer			Ausflußrohr	
	Länge mm	Breite mm	Höhe mm	Länge mm	Breite mm	Höhe mm	Länge mm	Breite mm	Höhe mm	Durch- messer mm	Länge mm
I	100·4	80·0	21·1	54·0	6·7	21·8	16·6	6·7	21·9	3·8	37·0
II	100·5	78·7	20·3	54·0	11·6	20·0	11·7	11·6	20·3	6·2	32·0
III	101·3	79·7	21·7	54·0	22·0	22·0	13·0	22·0	22·0	6·0	37·0

lung der Apparate gesorgt. Die Apparate befanden sich in einem auf 0·1° konstant gehaltenen Thermostaten, durch dessen seitlichen Ansatz das durch ein mit einem rechtwinkligen, am Ende schief abgeschliffenen Glasrohr verlängerte Ausflußrohr den Ausfluß aus dem Reibungsapparat gestattet. Der Reibungsapparat wurde mit 150 cm³ der betreffenden Flüssigkeit gefüllt und nach Erreichung der Temperaturkonstanz die Zeit gemessen, die nach Verwerfung der ersten 20 cm³ notwendig war, um weitere 70 cm³ ausfließen zu lassen. Aus diesen Ausflußzeiten t wurden die relativen Reibungswerte η der Versuchsflüssigkeiten nach der Formel: $\eta = \eta_0 \frac{s \cdot t}{s_0 t_0}$ berechnet, wo t_0 die Ausflußzeit, s_0 das spezifische Gewicht des Wassers bei 0° und s das spezifische Gewicht derselben bedeutet und $\eta_0 = 1$ gesetzt wurde.

Für Messungen im Temperaturintervall von 0—35°, wie sie zuerst vor allem mit MARIA RADDa durchgeführt wurden, wurden die genannten Apparate ohne Kühlaufsatz verwendet. Für Messungen bei höheren Temperaturen erwies sich die Verwendung eines entsprechenden Kühlaufsatzes notwendig.

Wichtig ist es, die nach einem Versuch ausgeflossene und in das Reservoir zurückgegossene Flüssigkeit erst vollkommen zur Ruhe kommen zu lassen, weil man nur dann reproduzierbare Werte erhält. Bei Aichung mit Wasser bei 0° erhielten wir die folgenden Ausflußzeiten in Sekunden: für Apparat I = 69 Sekunden, für Apparat II = 53 Sekunden und für Apparat III 75 Sekunden, wobei für jeden Apparat die Mittelwerte aus drei bis acht Messungen genommen wurden.

Es zeigen also diese Ausflußzeiten in Abhängigkeit von der Gangbreite ein Minimum, und zwar für den Apparat II. In Übereinstimmung steht, daß die auf eine Ausflußzeit von Wasser bei 0° bezogenen Reibungswerte von Methylalkohol bei verschiedenen Temperaturen, wie sie in der folgenden Tabelle 2 wiedergegeben sind, in den Apparaten I und III im allgemeinen höher sind und untereinander näher übereinstimmen als die etwas geringeren Werte im Apparat II.

Tabelle 2.

Apparat	η bei				
	0°	11°	15°	20°	35°
I	1·115	1·102	0·9827	0·9694	0·9016
II	1·116	1·026	0·9837	0·9500	0·9098
III	1·152	1·066	0·9977	0·964	0·9021

Diese Verschiedenheiten sind darauf zurückzuführen, daß die verschiedenen Gerinne und Gerinnkammerdimensionierungen verschiedene Turbulenzgrade bedingen, weshalb wir uns für unsere Messungen stets des gleichen Apparates bedienen.

Denn wie aus den Daten der folgenden Tabelle 3 der inneren Reibung von Alkohol in den Apparaten I, II und III bei 25°

Tabelle 3.

Stoff	Apparat I			Apparat II			Apparat III		
	η rel.	η abs.	$\frac{\eta}{Mv} \cdot 10^6$	η rel.	η abs.	$\frac{\eta}{Mv} \cdot 10^6$	η rel.	η abs.	$\frac{\eta}{Mv} \cdot 10$
Methylalkohol	0·9644	0·01752	23·7	0·950	0·01726	23·3	0·964	0·01752	23·7
Äthylalkohol	1·18	0·02144	20·1	1·261	0·02291	21·5	1·220	0·02217	20·8
Propylalkohol	1·538	0·03547	24·1	1·674	0·03042	23·3	1·68	0·03053	22·4
n-Butylalkohol	1·494	0·04337	16·2	1·931	0·03509	21·0	2·226	0·04045	24·2
iso-Amylalkohol	—	—	—	2·464	0·04477	22·5	—	—	—

bzw. ihrer graphischen Darstellung in Fig. 1 zu sehen ist, ist sowohl die A. E. DUNSTANS¹⁸ lineare Beziehung zwischen den Logarithmen der absoluten Viskositäten und dem Molgewicht

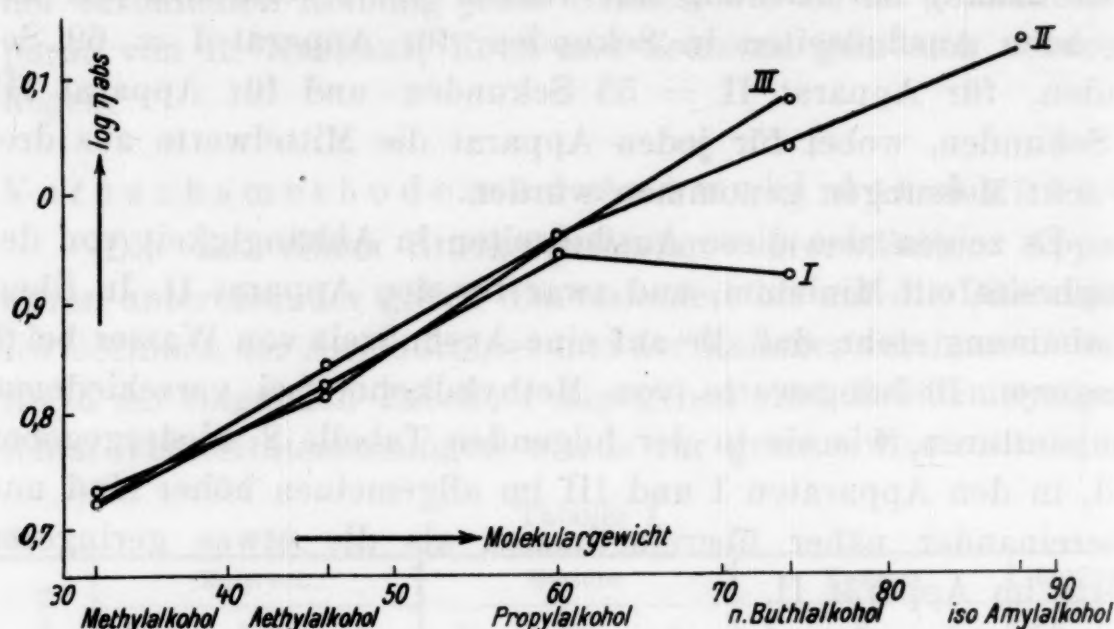


Fig. 1.

innerhalb homologer Reihen: $M = a + b \log \eta$, als auch die A. E. DUNSTAN- und F. B. THOLES¹⁹ Beziehung: $\frac{\eta}{Mv} \cdot 10^6$, der Konstanz des Quotienten aus innerer Reibung und Molvolumen innerhalb homologer Reihen am besten für Apparat II erfüllt, trotzdem es sich hier um assoziierte Stoffe handelt.

Die Wiedergabe der experimentiellen Messungen.

Die Messungen der inneren Reibung im Apparat II mit Methyl-, Äthyl-, Propyl-, *n*-Butyl-, Amyl-, Iso-Propyl-, Iso-Amylalkohol sind in der Tabelle 4, die mit Anilin, Dimethylanilin, Diäthylanilin in Tabelle 5 und die mit Benzol, Nitrobenzol, Toluol und *m*-Xylol in der Tabelle 6 wiedergegeben und in den Figuren 2—4 dargestellt. In den Tabellen 4—6 sind in der ersten Spalte die Temperaturen in Celsiusgraden, in der zweiten Spalte die Werte der relativen POISEUILLESCHEN Reibung η_r , in der dritten die durch Multiplikation der relativen inneren Reibung in unserem Turbulenzapparat mit dem von RELLSTAB²⁰ angegebenen

¹⁸ A. E. DUNSTAN, Z. physikal. Chem. 56, 1906, S. 370.

¹⁹ A. E. DUNSTAN und F. B. THOLE, J. chim. phys. 7, 1909, S. 205.

²⁰ RELLSTAB, Dissertation, Bonn 1868.

Tabelle 4.

Charakteristik des Systems	I	II	III	IV	V	VI
	t^0	η_P	$\eta_{\text{Turb. abs.}}$	$Z_A / \sqrt[6]{\eta_T}$	Δ	$\Delta \cdot \eta_{\text{Turb. abs.}}$
Methylalkohol	0*	0.5192	0.02031	29.33.10 ²¹	8.83	0.1792
	11*	0.3753	0.01860	28.77	9.28	0.1726
	15*	0.4592	0.01787	29.44	9.52	0.1702
	20	0.3275	0.01728	29.45	9.75	0.1687
	25*	0.3965	0.01726	29.26	10.00	0.1726
	30	0.2865	0.01618	29.45	10.22	0.1656
	35*	0.3649	0.01692	29.14	10.46	0.1769
	40	0.2510	0.01504	29.47	10.67	0.1644
	50	0.2218	0.01492	29.53	11.15	0.1621
	60	0.1959	0.01400	29.58	11.68	0.1610
Äthylalkohol	0*	1.0600	0.02851	19.25	12.55	0.3577
	11*	0.8041	0.02461	19.49	13.15	0.3236
	15*	0.8041	0.02398	19.96	13.29	0.3184
	20	0.6571	0.02257	19.61	13.77	0.3112
	30	0.5458	0.02055	19.65	14.40	0.2952
	35*	0.5716	0.02028	19.62	14.63	0.2967
	40	0.4668	0.01899	19.69	15.07	0.2862
	50	0.3856	0.01748	19.72	15.77	0.2760
	60	0.3379	0.01610	19.74	16.50	0.2673
	70	0.2800	0.01500	19.76	17.28	0.2627
n-Propylalkohol	0*	2.3560	0.04974	13.64	14.95	0.7432
	11*	1.8001	0.04116	13.93	15.67	0.6449
	15*	1.1443	0.03546	14.23	15.92	0.5645
	20	1.2140	0.03361	14.27	16.39	0.5509
	25*	1.0950	0.03042	14.45	16.72	0.5086
	30	0.9786	0.02734	14.55	17.54	0.4796
	35*	0.8893	0.02478	14.82	17.40	0.4312
	40	0.7725	0.02020	14.32	17.91	0.3941
	50	0.6206	0.01789	15.41	18.56	0.3171
	60	0.5065	0.01452	15.37	19.65	0.2853
	70	0.4187	0.01197	15.40	20.63	0.2478
	80	0.3480	0.00997	15.68	21.51	0.2145
	90	0.3011	0.00832	15.98	22.66	0.1882
Butylalkohol	0*	2.9230	0.06330	0.7275	13.47	1.2480
	11*	—	0.04570	0.7620	14.69	0.6712
	15*	1.9120	0.04414	0.7641	14.96	0.6603
	20	1.6231	0.03954	0.7639	15.67	0.6591
	25*	1.4040	0.03509	0.7848	16.02	0.5621

(Zu Tabelle 4.)

Charakteristik des Systems	I	II	III	IV	V	VI
	t^0	η_P	$\eta_{\text{Turb. abs.}}$	$Z_A / \sqrt[6]{\eta_T}$	Δ	$\Delta \cdot \eta_{\text{Turb. abs.}}$
Butylalkohol	30	1·2480	0·03323	0·7766	16·83	0·4933
	35*	1·1311	0·03060	0·7982	17·55	0·5064
	40	0·9801	0·02695	0·7955	18·49	0·5100
	50	0·7769	0·02269	0·8032	20·72	0·4702
	60	0·6277	0·01847	0·8243	21·48	0·3969
	70	0·5120	0·01575	0·8408	22·53	0·3548
	80	0·4209	0·01289	0·8528	24·47	0·3410
	90	0·3506	0·01118	0·8614	25·48	0·2846
	100	0·2966	0·00934	0·8680	26·67	0·2584
	110	0·2530	0·00830	0·8841	27·87	0·2315
n-Amylalkohol	10	3·4980	0·07806	87·09	18·18	1·4190
	20	2·5099	0·05558	91·39	19·47	0·9686
	30	1·7974	0·04361	94·25	20·47	0·8926
	40	1·4346	0·03171	105·4	21·47	0·6807
	50	1·0657	0·02430	103·9	22·87	0·5556
	60	0·8110	0·01959	104·5	23·77	0·4656
	70	0·6326	0·01557	107·8	24·47	0·3810
	80	0·5020	0·01245	111·1	25·37	0·3158
	90	0·4057	0·01049	113·4	26·27	0·2757
	100	0·3357	0·00875	116·1	27·17	0·2365
	110	0·2799	0·00753	117·9	28·27	0·2130
	120	0·2288	0·00670	119·4	28·97	0·1940
iso-Propylalkohol	0	2·5120	0·0569	13·01	15·71	0·6124
	10	1·7859	0·0440	13·90	16·49	0·5972
	20	1·3048	0·0309	14·13	17·86	0·5526
	30	0·9665	0·0205	14·83	18·76	0·4932
	40	0·7330	0·0177	15·00	19·86	0·3517
	50	0·5658	0·0154	15·49	20·91	0·2807
	60	0·4437	0·0109	16·05	21·54	0·2344
	70	0·3560	0·0089	16·44	22·51	0·1992
	80	0·2886	0·0047	16·97	23·17	0·1703
iso-Amylalkohol	0	4·8031	0·12290	54·77	15·89	1·9530
	11*	2·6301	0·07424	77·33	18·89	1·8130
	15*	2·8220	0·06550	59·97	17·29	1·1330
	20*	2·2050	0·04775	63·08	17·69	0·8446
	25*	2·0320	0·04477	63·39	18·29	0·8189
	30*	1·7800	0·04941	62·34	18·69	0·9234
	35*	1·528	0·03754	64·74	19·19	0·7204

(Zu Tabelle 4.)

Charakteristik des Systems	I	II	III	IV	V	VI
	t°	η_P	$\eta_{\text{Turb. abs.}}$	$Z_A / \sqrt[6]{\eta_T}$	Δ	$\Delta \cdot \eta_{\text{Turb. abs.}}$
iso-Amylalkohol	40	1·3485	0·03033	66·71	19·79	0·6601
	50	1·0245	0·02382	68·73	20·89	0·4976
	60	0·7646	0·01815	104·5	22·19	0·4028
	70	0·6300	0·01484	106·9	23·39	0·3471
	80	0·5101	0·01197	109·60	24·89	0·2980
	90	0·4087	0·00981	111·30	26·59	0·2609
	100	0·3436	0·00836	113·80	27·19	0·2268
	110	0·2600	0·00691	116·60	28·09	0·1940
	120	0·2146	0·00573	118·50	29·89	0·1743

Tabelle 5.

Charakteristik des Systems	I	II	III	IV	V	VI
	t°	η_P	$\eta_{\text{Turb. abs.}}$	$Z_A / \sqrt[6]{\eta_T}$	Δ	$\Delta \cdot \eta_{\text{Turb. abs.}}$
Benzol	11*	—	0·0213	13·09.10 ³¹	19·69	0·4194
	15*	0·465	0·0203	13·10	20·32	0·4225
	20	0·359	0·0196	13·13	20·61	0·4040
	25*	0·410	0·0185	13·14	21·62	0·3909
	30	0·312	0·0183	13·15	21·74	0·3978
	35*	0·376	0·0174	13·18	22·21	0·3864
	40	0·247	0·0171	13·24	22·89	0·3914
	50	0·244	0·0161	13·07	24·08	0·3877
	60	0·219	0·0154	13·03	25·29	0·3894
	70	0·198	0·0147	12·90	26·54	0·3902
	80	0·184	0·0142	12·85	27·71	0·3935
Toluol	0*	0·4794	0·0208	13·27	18·47	0·3842
	11*	0·4387	0·0201	13·47	21·87	0·4396
	15*	0·4187	0·0199	13·56	22·37	0·4452
	20	0·3246	0·0196	13·67	22·97	0·4501
	25*	0·3925	0·0194	13·76	23·47	0·4553
	30	0·2886	0·0191	13·86	24·07	0·4598
	35*	0·3729	0·0189	13·96	24·57	0·4644
	40	0·2586	0·0185	14·08	25·27	0·4675
	50	0·2340	0·0182	14·27	26·37	0·4799
	60	0·2130	0·0176	14·51	27·67	0·4870
	70	0·1950	0·0172	14·71	28·97	0·4972
	80	0·1710	0·0167	14·99	30·17	0·5028
	90	0·1648	0·0164	15·22	31·67	0·5198
	100	0·1531	0·0156	15·54	33·27	0·5190
	110	0·1430	0·0154	15·78	34·67	0·5339

(Zu Tabelle 5.)

Charakteristik des Systems	I	II	III	IV	V	VI
	t^0	η_P	$\eta_{\text{Turb. abs.}}$	$Z_A / \sqrt[6]{\eta_T}$	Δ	$\Delta \cdot \eta_{\text{Turb. abs.}}$
<i>m</i> -Xylol	15*	0.4380	0.0206	13.31	22.8	0.4697
	20	0.3412	0.0203	13.44	23.6	0.4791
	25*	0.4064	0.0196	13.55	24.0	0.4704
	30	0.3041	0.0193	13.64	24.5	0.4723
	35*	0.3713	0.0192	13.75	25.1	0.4807
	40	0.2730	0.0187	13.86	25.7	0.4806
	50	0.2476	0.0182	14.06	27.0	0.4901
	60	0.2257	0.0176	14.28	28.3	0.4981
	70	0.2060	0.0172	14.49	29.6	0.5082
	80	0.1895	0.0168	14.63	30.7	0.5158
	90	0.1760	0.0166	14.88	32.4	0.5387
	100	0.1630	0.0164	15.08	33.6	0.5511
	110	0.1485	0.0159	15.34	35.5	0.5645
	120	0.1386	0.0150	15.68	37.1	0.5565
Nitrobenzol	11*	1.424	0.0345	10.45	13.58	0.4685
	15*	1.290	0.0323	10.52	13.88	0.4483
	20	1.112	0.0307	11.07	14.38	0.4169
	25*	1.072	0.0292	10.57	14.68	0.4287
	30	0.918	0.0273	10.72	14.88	0.4157
	35*	0.964	0.0270	10.89	15.28	0.4125
	40	0.775	0.0238	11.00	15.58	0.4069
	50	0.680	0.0209	11.19	16.28	0.3403
	70	0.539	0.0173	11.26	17.08	0.3034
	80	0.465	0.0156	11.29	18.28	0.3008
	90	0.429	0.0147	11.42	19.38	0.2849
	100	0.345	0.0139	11.47	20.18	0.2805
	110	0.280	0.0127	11.51	20.98	0.2667
	120	0.220	0.0118	11.58	21.58	0.2547

Tabelle 6.

Charakteristik des Systems	I	II	III	IV	V	VI
	t^0	η_P	$\eta_{\text{Turb. abs.}}$	$Z_A / \sqrt[6]{\eta_T}$	Δ	$\Delta \cdot \eta_{\text{Turb. abs.}}$
Anilin	0*	5.692	0.1181	9.86.10 ²¹	11.83	1.3970
	11*	3.542	0.0654	10.58	12.44	1.8396
	15*	2.953	0.0545	10.85	12.88	0.7020
	20	2.438	0.0458	11.13	13.22	0.6055
	25*	2.137	0.0394	11.50	13.70	0.5399
	30	1.772	0.0354	11.61	14.16	0.5017

(Zu Tabelle 6.)

Charakteristik des Systems	I	II	III	IV	V	VI
	t°	η_P	$\eta_{\text{Turb. abs.}}$	$Z_A / \sqrt[6]{\eta_T}$	Δ	$\Delta \cdot \eta_{\text{Turb. abs.}}$
Anilin	35*	1.623	0.0301	11.78	14.32	0.4302
	40	1.305	0.0272	11.81	15.61	0.4246
	50	1.018	0.0212	12.31	15.71	0.3331
	60	0.859	0.0173	12.64	16.49	0.2853
	70	0.699	0.0140	12.95	17.53	0.2455
	80	0.599	0.0118	13.22	18.22	0.2140
	90	0.519	0.0102	13.45	19.12	0.1950
	100	0.454	0.0090	13.60	19.93	0.1786
	110	0.401	0.0082	13.70	20.76	0.1700
Dimethylanilin	11*	0.968	0.0274	87.83	17.9	0.4793
	15*	0.885	0.0256	88.67	18.2	0.4659
	20	0.776	0.0244	89.01	18.7	0.4563
	25*	0.767	0.0228	89.37	19.6	0.4469
	30	0.661	0.0218	89.95	19.8	0.4469
	35*	0.697	0.0208	90.37	20.2	0.4202
	40	0.572	0.0199	91.04	20.4	0.4059
	50	0.502	0.0185	91.27	21.4	0.3959
	60	0.446	0.0171	92.08	22.4	0.3831
	70	0.392	0.0157	92.51	23.3	0.3658
	80	0.353	0.0149	92.60	24.2	0.3606
	90	0.319	0.0143	92.63	25.1	0.3589
	100	0.281	0.0133	92.73	26.1	0.3471
	110	0.259	0.0125	92.79	27.1	0.3388
	120	0.235	0.0118	92.83	28.0	0.3304
Diäthylanilin	11*	1.479	0.0375	65.97	9.27	0.3476
	15*	1.348	0.0332	68.84	9.77	0.3244
	20	1.199	0.0303	68.19	10.47	0.3152
	25*	1.064	0.0270	69.19	11.17	0.3016
	30	0.950	0.0254	69.51	11.67	0.2876
	35*	0.886	0.0241	69.80	12.37	0.2791
	40	0.782	0.0214	71.36	13.27	0.2763
	50	0.770	0.0182	72.31	14.77	0.2597
	60	0.361	0.0156	73.83	15.77	0.2445
	70	0.429	0.0136	75.07	16.07	0.2185
	80	0.428	0.0118	76.67	16.87	0.2091
	90	0.347	0.0107	76.71	19.87	0.2026
	100	0.319	0.0099	76.78	21.27	0.2058
	110	0.310	0.0093	76.94	22.67	0.2017
	120	0.260	0.0089	77.18	24.07	0.1942

Zähigkeitswert für Wasser bei $0^\circ = 0,0018168$ erhaltenen Werte einer absoluten Turbulenzreibung $\eta_{\text{Turb, abs.}}$ eingetragen. Sofern die in der zweiten Spalte angegebenen Werte der relativen

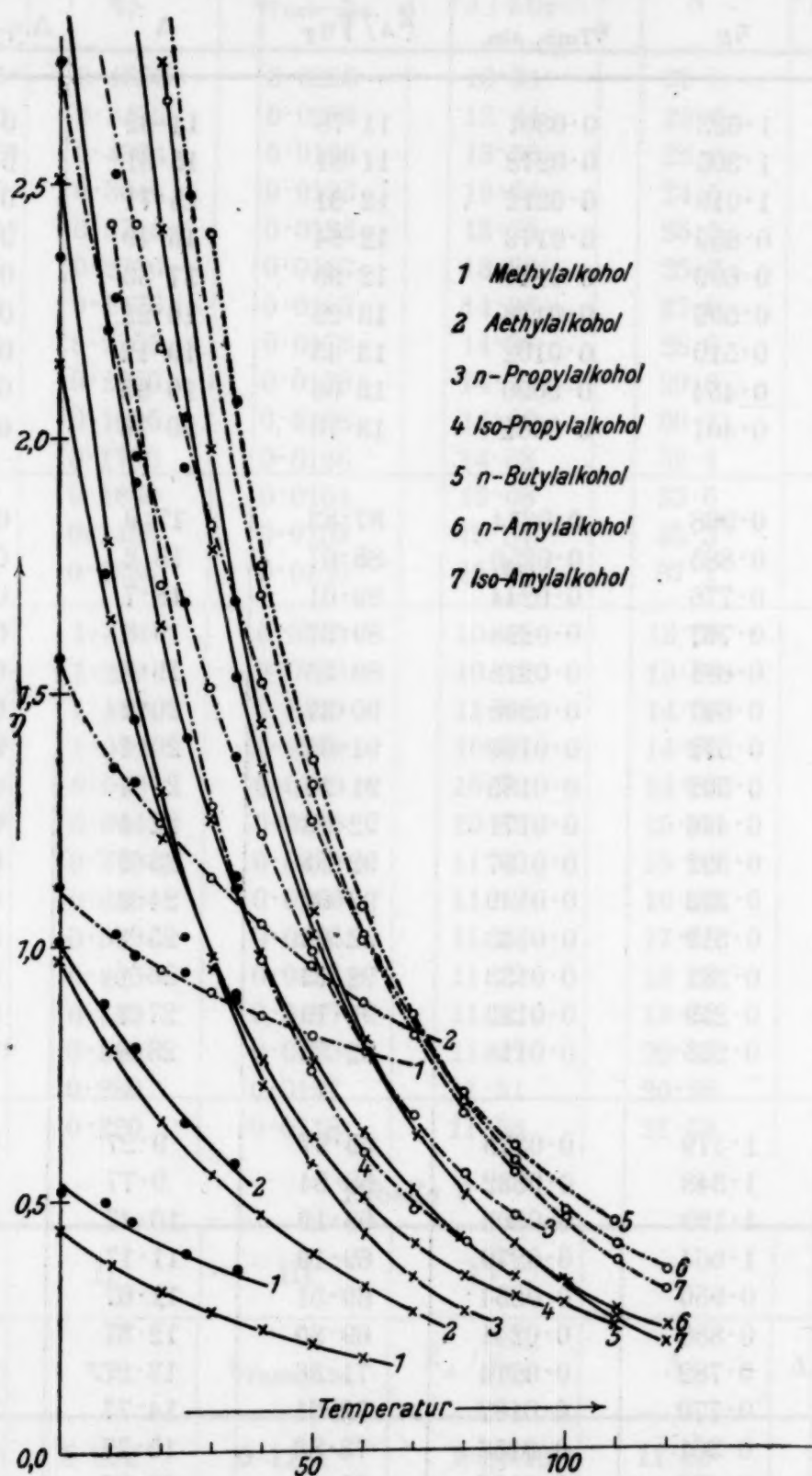


Fig. 2.

POISEUILLESCHEN Reibung nicht den Messungen mit RADDA, die durch ein Sternchen bei der Temperaturangabe gekennzeichnet sind, entstammen, sind sie den Tabellen im LANDOLT-BÖRNSTEIN, u. zw.

meist den Zahlen von THORPE und RODGER²¹ entnommen und zu Vergleichszwecken mit der oben erwähnten RELLSTABSCHEN Konstanten in relative η_P -Werte umgerechnet.

In den Figuren 2—4 entsprechen die ausgezogenen Kurvenzüge dem Verlauf der POISEUILLESCHEN Reibungswerte; die strichpunktierten Kurvenzüge den der in unserem Apparate II ge-

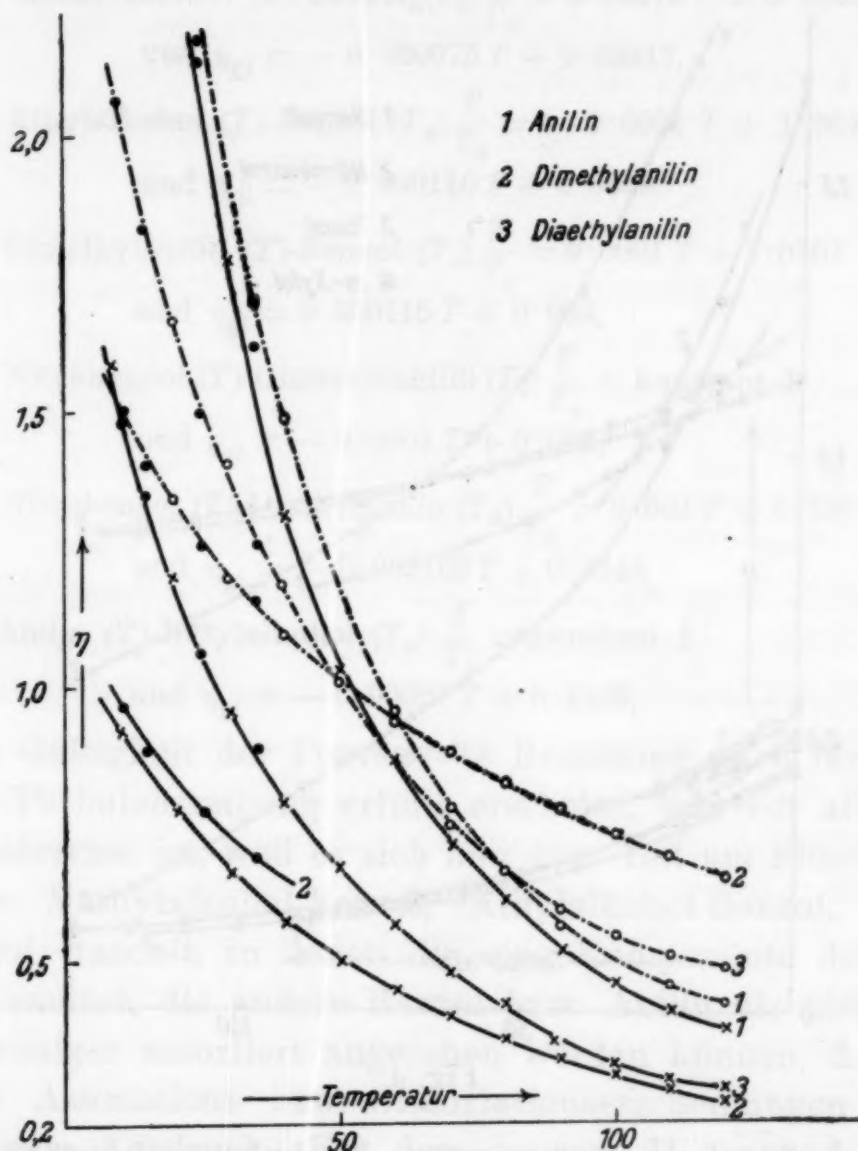


Fig. 3.

messenen Turbulenzreibungen in Abhängigkeit von der Temperatur. Hierbei sind die Messungen mit KOFLER mit \circ , die Messungen mit RADDA mit \bullet und die Literaturwerte mit \times gekennzeichnet. Wir sehen aus den Figuren 2—4, daß für sämtliche untersuchten Substanzen die in unserem Apparat II gemessenen Werte der Turbulenzreibung durchaus höher liegen, aber die Temperaturkurven beider Reibungsarten einander fast parallel gehen. Die von uns gemessenen POISEUILLESCHEN Reibungswerte passen sich meist

²¹ THORPE und RODGER, Phil. Trans. London 185, A 397, 1894.

den Literaturwerten gut an, manchmal, besonders bei Methylalkohol, Äthylalkohol, Benzol, Toluol und *m*-Xylol liegen sie etwas höher.

Diese Symbasie zwischen den beiden Reibungsarten kommt im weiteren aus dem Zutreffen einer Reihe von Beziehungen, die für die POISEUILLESCHES Reibung erkannt wurden, auch für die in

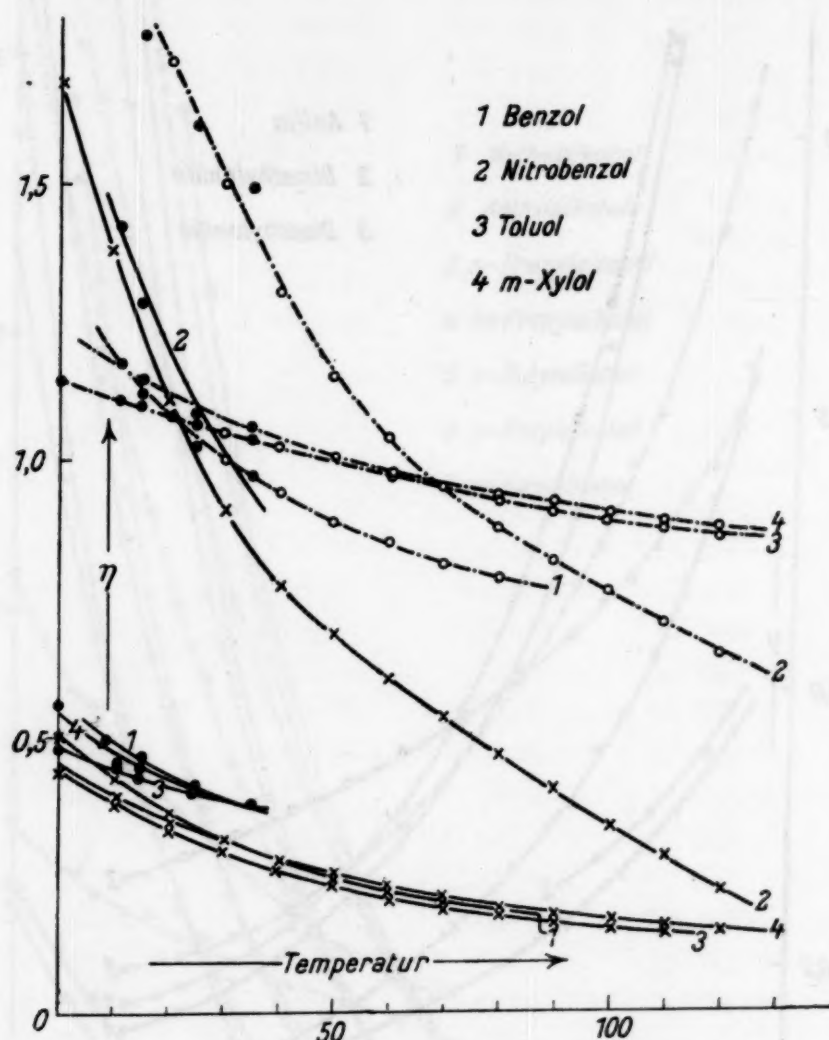


Fig. 4.

unserem Apparat II gemessenen Turbulenzreibungswerte zum Ausdruck, z. B. für

die PORTERSCHES Beziehung²²,

nach der das Verhältnis T/T_0 der absoluten Temperaturen, bei denen zwei Flüssigkeiten die gleiche Viskosität besitzen, proportional ist der absoluten Temperatur T . Wir haben aus den in den Figuren 2—4 gegebenen Kurven solche absolute Temperaturpaare gleicher Viskositäten für die folgenden Flüssigkeitspaare ausgewertet und obige Beziehung $T/T_0 = aT + b$ geprüft für eine Reihe von gleichen Werten: η_{gl} bei den Temperaturen T

²² PORTER, Phil. Mag. (6) 23, 1912, S. 458.

und T_0 für zwei Flüssigkeiten. Diese Werte η_{gl} sind nun ihrerseits eine lineare Funktion der Temperaturen $\eta_{gl} = a'T + b'$, die korrespondiert mit der RAMSAY JOUNGSCHEN Dampfdruckformel $f(p) = A + \frac{B}{T}$. Die bezüglichen Beziehungen sind in der folgenden Übersicht zusammengefaßt. Es gilt für die Stoffpaare:

A. Methylalkohol (T)-Benzol (T_0) $\frac{T}{T_0} = 0.00018 T + 0.8833$

und $\eta_{gl} = -0.000075 T + 0.03917$,

B. Äthylalkohol (T)-Benzol (T_0) $\frac{T}{T_0} = -0.0001 T + 1.064$

und $\eta_{gl} = -0.000116 T + 0.0549$,

C. Dimethylanilin (T)-Benzol (T_0) $\frac{T}{T_0} = 0.0001 T + 1.0367$

und $\eta_{gl} = 0.000115 T + 0.069$,

D. Nitrobenzol (T)-Dimethylanilin (T_0) $\frac{T}{T_0} = \text{konstant } 1$

und $\eta_{gl} = -0.0001 T + 0.051$,

E. Nitrobenzol (T)-Diäthylanilin (T_0) $\frac{T}{T_0} = 0.001 T + 0.706$

und $\eta_{gl} = -0.000163 T + 0.0745$,

F. Anilin (T)-Butylalkohol (T_0) $\frac{T}{T_0} = \text{konstant } 1$

und $\eta_{gl} = -0.00027 T + 0.1105$,

so daß die Gültigkeit der PORTERSCHEN Beziehung auch für unsere Werte der Turbulenzreibung erfüllt erscheint, was vor allem deshalb von Interesse ist, weil es sich hier zum Teil um Flüssigkeitspaare, wie Methylalkohol-Benzol, Äthylalkohol-Benzol, Anilin-Butylalkohol, handelt, in denen die eine Komponente der Alkohole als assoziiert, die andere Benzol bzw. Anilin als nicht oder erheblich weniger assoziiert angesehen werden können, d. h. der Einfluß der Assoziations- bzw. Dissoziationserscheinungen kommt hier nicht zum Ausdruck. Für den

Zusammenhang von innerer Reibung $\eta_{abs.}$ und Molekelanzahl Z_A

hat HERZ²³ die folgende Beziehung gefunden: $Z_A / \sqrt[6]{\eta_{Pabs.}} = \text{konst.}$, d. h. die sechste Wurzel aus der inneren Reibung einer Flüssigkeit ist der Anzahl der Molekel Z_A im cm^3 proportional, so daß die Quotienten beider Werte für jede Flüssigkeit bei allen Temperaturen nahezu konstant sind.

Diese von HERZ an einem umfangreichen Zahlenmaterial erwiesene Beziehung gilt auch für die von uns gefundenen absoluten

²³ W. HERZ, Z. anorg. Chem. 168, 1928, S. 89.

Werte der Turbulenzreibung $\eta_{r_{abs.}}$, indem der, obiger HERZSCHEN Gesetzmäßigkeit entsprechende Wert $Z_A / \sqrt[6]{\eta_{r_{abs.}}}$, der in der vierten Vertikalreihe der Tabelle 4—6 angegeben ist, befriedigende Konstanz aufweist²⁴. Charakteristisch ist, daß, wie schon HERZ festgestellt hat und wir bezüglich unserer Turbulenzreibung gleichfalls feststellen konnten, dieser Ausdruck gerade für Alkohole gilt, obschon diese Stoffe als assoziiert angesehen werden können. W. HERZ²⁵ hat auch einen

Zusammenhang zwischen Viskosität und freiem Raum

an verschiedenen Flüssigkeiten nachgewiesen. Unter freiem Raum Δ versteht man nach HERZ die Differenz der Molvolumina und der wirklich von Materie erfüllten Räume, entsprechend $\Delta = \frac{M}{d} - \frac{M}{d_0}$, in der M = Molvolumen, d = Dichte bei der betreffenden Temperatur und d_0 = Nullpunktsdichte bedeuten. Letztere läßt sich aus der von HERZ angegebenen Formel: $d_0 = d \cdot 0.77 + 0.64 \frac{T}{T_0}$ berechnen. Die freien Räume Δ nehmen mit wachsender Temperatur zu, während die innere Reibung η abnimmt. Würde die Zunahme der freien Räume proportional der Abnahme der Viskosität sein, so müßten die Produkte $\Delta \cdot \eta$ derselben konstant sein.

Die Berechnungen von HERZ zeigten, daß das zwar nicht strenge der Fall ist, sondern daß die inneren Reibungen schneller abnehmen, als die freien Räume wachsen. Doch stellte HERZ fest, daß das Produkt $\Delta \cdot \eta$ sich einer Konstanz zu nähern scheint, da die Differenzen bei höheren Temperaturen stetig sinken, d. h. es würden also bei sehr großen Zwischenräumen, entsprechend genügend hohen Temperaturen, innere Reibung und freier Raum im Gesamtvolumen nahe umgekehrt proportional werden. Wir haben versucht, diese HERZSCHEN Beziehungen auf die von uns im Apparat II gemessenen Werte der Turbulenzreibung zu übertragen. In den Tabellen 4 bis 6 sind jeweils in der fünften Spalte die nach der HERZSCHEN Formel berechneten freien Räume Δ angegeben²⁶.

²⁴ Die Molanzahl ergibt sich als Quotient aus der Lohschmidtschen Zahl 6.06×10^{23} durch das Molvolumen, das durch M/d charakterisiert ist. M = Molgewicht und d = Dichte.

²⁵ W. HERZ, Z. anorg. Chem. 136, 1924, S. 325.

²⁶ Hier und in den übrigen Fällen mußte aus Sparsamkeitsgründen auf die tabellarische Wiedergabe der Zwischenglieder der Berechnungen verzichtet werden.

In Übereinstimmung mit HERZ weist das Produkt $\Delta \cdot \eta_{\text{Turb. abs.}}$ eine nur angenäherte Konstanz auf, im Gegensatz zu den Berechnungen von HERZ mit Werten der POISEUILLESCHEN Reibung werden aber die Differenzen des Produktes $\Delta \cdot \eta_{\text{Turb. abs.}}$ nicht stetig mit steigender Temperatur kleiner, sondern zeigen eine sprunghafte Änderung, was jedenfalls mit dem Charakter der turbulenten Strömungsart in unserem Apparat II zusammenhängt. Denn, wie erwähnt, gehen bei turbulenten Strömungen die Impulsübertragungen zwischen benachbarten Schichten nicht molekular vor sich wie bei der laminaren Strömung, sondern in größeren Gebilden, wodurch natürlich auch die Zwischenräume bzw. freien Räume nicht regelmäßig (stetig) verändert werden. Im weiteren haben wir die HERZSCHEN Beziehungen zwischen Temperaturen gleicher Viskositäten zu den kritischen Temperaturen bzw. zwischen Dichten bei gleichen Viskositäten zu den kritischen Dichten

auf unsere Versuche angewandt. Nach Untersuchungen von HERZ²⁷ entsprechen die Temperaturen T , bei denen die Viskosität verschiedener Verbindungen denselben Wert hat, ungefähr gleichen Bruchteilen der kritischen Temperaturen. Das heißt es gilt der Ausdruck: $T/T_k = \text{konstant}$; ebenso stehen die Dichten²⁸ bei gleichen Viskositäten verschiedener Stoffe zu den kritischen Dichten ungefähr in einem konstanten Verhältnis, d. h. es ist $d/d_k = \text{konstant}$.

In Anwendung dieser dem Theorem der übereinstimmenden Zustände entsprechenden Beziehungen haben wir im Sinne der HERZSCHEN Untersuchungen einen bei den verschiedenen Stoffen sehr oft auftretenden absoluten $\eta_{\text{Turb.}}$ -Wert 0.02031 herausgegriffen und die entsprechenden Dichten bzw. oben erwähnten Verhältnisse von T/T_k bzw. d/d_k ermittelt. Die meisten Werte der kritischen Dichten sind nach der von J. J. SASLAWSKY²⁹ angegebenen Formel berechnet:

$$d_k = \frac{d_t}{1 + 2.73 \sqrt{T/T_0}},$$

in der d_k die kritische Dichte, d_t die Dichte bei der Beobachtungstemperatur, T die Beobachtungstemperatur, T_0 eine Funktion der kritischen Temperatur T_k und zwar $1.05 T_k$, und 2.73 den Modul der Kontraktion bedeuten.

²⁷ W. HERZ, Z. anorg. Chem. 147, 1925, S. 293.

²⁸ W. HERZ, Z. anorg. Chem. 173, 1928, S. 411.

²⁹ J. J. SASLAWSKY, Z. physikal. Chem. 109, 1924, S. 111.

Die Ergebnisse unserer Berechnungen sind in der folgenden Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 7.

Stoff	A ³⁰			B ³⁰		
	T	T_k	T/T_k	d	d_k	d/d_k
Methylalkohol. . .	273	513·0	0·532	0·8100	0·275	2·945
Äthylalkohol . . .	308	516·1	0·597	0·7780	0·288	2·708
Propylalkohol. . .	313	533·7	0·587	0·7875	0·273	2·880
<i>i</i> -Propylalkohol . .	303	507·6	0·596	0·7750	0·283	2·743
Butylalkohol . . .	323	538·0	0·599	0·7660	0·275	2·802
Amylalkohol . . .	323	621·0	0·520	0·7946	0·256	3·109
<i>i</i> -Amylalkohol. . .	323	579·0	0·558	0·7868	0·265	2·977
Anilin	323	698·7	0·462	0·9950	0·325	3·062
Dimethylanilin . .	308	687·5	0·448	0·9473	0·386	2·467
Diäthylanilin . . .	313	701·9	0·446	0·9205	0·299	3·079
Benzol	288	556·5	0·518	0·8840	0·305	2·916
Toluol	284	592·6	0·479	0·8617	0·296	2·939
<i>m</i> -Xylol	293	621·5	0·472	0·8653	0·294	2·598

Vergleiche zwischen den von HERZ berechneten Konstanten einerseits, den von uns berechneten anderseits zeigen positive und negative Abweichungen von einem Mittelwert ungefähr gleicher Größenordnung in beiden Fällen.

Zusammenfassend

kann man sagen, daß in den von R. KREMANN, H. ROTH und R. SPRINGER¹ verwendeten Reibungsapparaten eine turbulente Strömungsart vorliegt und man bei denselben entsprechenden Turbulenzbedingungen Reibungswerte erhält, die ganz ähnliche Gesetzmäßigkeiten zeigen wie die POISEUILLESCHES oder laminare: z. B. die Gesetze von THOLE und DUNSTAN, PORTER und HERZ, u. zw. scheinen zum Teil diese Gesetzmäßigkeiten im Gegensatz zu den mit den Werten der POISEUILLESCHEN Reibung ausgewerteten auch für assoziierte Stoffe, wie die Alkohole, zu gelten, so daß Assoziationerscheinungen durch Prüfung mit diesen Gesetzmäßigkeiten bei Verwertung von Turbulenzreibung also *nicht* erkannt werden können.

³⁰ A, Beziehung der Temperaturen gleicher Viskositäten zu den kritischen Temperaturen, und B, Beziehung der Dichten gleicher Viskositäten zu den kritischen Dichten für $\eta_T = 0·0203 \pm 0·0024$.

Dies steht in einigem Einklang mit den Versuchen von R. KREMANN, R. SPRINGER und H. ROTH¹ über die Turbulenzreibung binärer Flüssigkeitsgemische im oben erwähnten Apparat II, nach denen sich wohl Assoziationen *verschiedenartiger* Molekel aus der Turbulenzreibung deutlich erkennen lassen, nur unausgeprägt hingegen die Dissoziation assoziierter Einzelkomponenten der Gemische und damit Assoziation derselben zum Ausdruck kommt.

Dies steht im Einklang mit dem Wesen der Turbulenzreibung, bei der sich nicht einzelne Molekulgattungen, sondern höhere Komplexe reiben, und es erscheint einerlei, ob von vornherein in der Flüssigkeit einzelne Moleküle oder höhere Komplexe gleicher Einzelmoleküle vorliegen. Dagegen werden Assoziationen verschiedener artfremder Einzelmoleküle in binären Flüssigkeitsgemischen, ähnlich wie bei der POISEUILLESCHEN Reibung, auch bei turbulenter Reibung ein anderes Reibungsmoment bedingen, als wenn eine solche Assoziation nicht einträte, einerlei, ob Einzelmoleküle solcher Verbindungen oder höhere Gruppen derselben die Reibung bedingen.

Bei der Durchführung und Abfassung vorliegender Arbeit hat uns sowohl der Vorstand des Instituts Prof. Dr. R. KREMANN als auch der Vertreter der theoretischen Physik an der Grazer Universität Herr Prof. Dr. Michael RADAKOVIĆ mit Ratschlägen und zahlreichen Literaturhinweisen bezüglich des Wesens der Turbulenzreibung unterstützt, wofür wir ihnen auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank sagen möchten.

Über das Leitvermögen binärer bzw. ternärer teilweise mischbarer Flüssigkeitsgemische mit einer zumindest schwach elektrolytischen Komponente

Von

MAX PESTEMER und OSKAR PLATTEN

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität in Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. November 1932)

Bei binären Flüssigkeitsgemischen der im Titel genannten Arten, wie etwa Phenol—Wasser und Anilin—Wasser, werden im Gleichgewicht die beiden Schichten, unabhängig von dem totalen Mischungsverhältnis, je ein konstantes, untereinander natürlich verschiedenes Leitvermögen zeigen, wie es schematisch in Fig. 1 die horizontalen ausgezogenen Geraden zeigen. Im Gebiet der wasser-

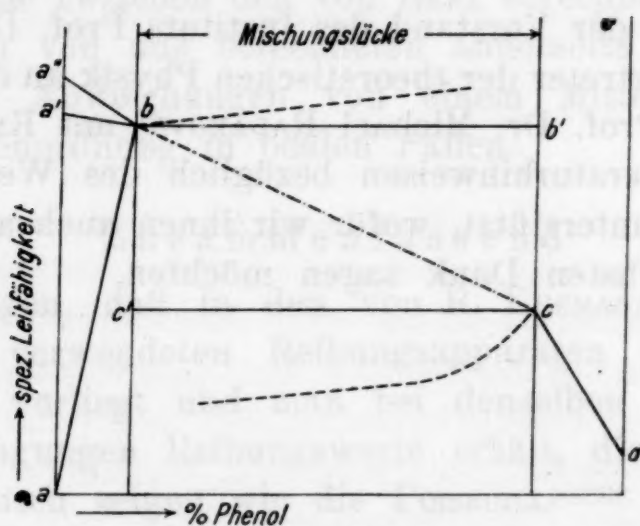


Fig. 1.

reichen homogenen Gemische wird das Leitvermögen des verwendeten Wassers durch Zusatz von Phenol bzw. Anilin ansteigen, bis der Grenzwert der gesättigten wasserreichen Schicht erreicht ist, während die phenol- bzw. anilinreichen homogenen Gemische mit sinkendem Wassergehalt ihr Leitvermögen vom Grenzwert der phenol- bzw. anilinreichen Schicht stets vermindern sollten, wie die Strecken *ab* und *cd* in Fig. 1 es zeigen.

Wenn man im Gebiet der Mischungslücke nun durch genügend kräftige Rührung eine genugsam homogene Verteilung

herstellt, wie sie im Grenzfall bei einer der Größenordnung nach kolloiden Verteilung sicher vorliegt und wie es bei den kritischen opaleszierenden Flüssigkeitsgemischen ja gewiß der Fall ist¹, darf man von vornherein annehmen, daß das Leitvermögen sich innerhalb der Mischungslücke mehr oder weniger additiv zusammensetzt aus den Werten der Grenzleitfähigkeit der beiden Schichten, wie es die strichpunktierte Linie bc in Fig. 1 zeigt.

Andererseits müßte es möglich sein, aus den Schnittpunkten b und c der Leitfähigkeitskurven im homogenen System $a b$ (bzw. bei Verwendung von Elektrolytlösungen, die primär in der wasserreichen Schicht das Leitvermögen bestimmen von $a' b$ bzw. $a'' b$) und $c d$ mit den Leitfähigkeitswerten bb' und cc' der beiden Schichten, die Grenze der Mischungslücke zu ermitteln.

Da sich diese bei Anwesenheit eines dritten Körpers, etwa bei Verunreinigung der einen Komponente, z. B. von Phenol mit Kresol, ändert, ließe sich dieses Leitfähigkeitsverfahren auch zur Reinheitsprüfung, z. B. von Phenol, verwenden. Denn die visuelle Trübungsbestimmung des Auftretens bzw. Verschwindens der zwei Phasen bei bestimmtem Wasserzusatz war z. B. zur Bestimmung der Reinheit des Phenols, für das außer Wasser Kresole als Verunreinigung in Betracht kommen, in der österreichischen Pharmakopöe vorgeschrieben².

So haben wir also das Leitvermögen im System Phenol—Wasser mit und ohne Rührung untersucht, bzw. im Hinblick auf die dabei auftretenden, weiter unten zu besprechenden Schwierigkeiten das System von Phenol mit 0.001, 0.01 und 0.01 n. HCl bzw. 0.1 n. NaOH, sowie Systeme von Phenol mit 0.1 n. HCl mit verschiedenen Zusätzen von Trikresol des Handels als Modell der Verunreinigungen des Phenols. Anhangsweise wurden auch Systeme von Anilin mit Wasser bzw. 20%iger Zuckerlösung untersucht.

Experimenteller Teil.

Die Leitfähigkeitsbemessung wurde in bekannter Weise mittels der WHEATSTONESCHEN Brückenkombination unter Verwen-

¹ Vgl. Kolloidchem. Z. 1, 1907, S. 335. W. OSTWALD, „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen“, Verlag Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1927, S. 85. J. FRIEDLÄNDER, Z. physikal. Chem. 38, 1901, S. 392.

² G. MOSSLER, Die Prüfungsmethoden der Pharmacopoea Austriaca, Verlag Fromme, Wien und Leipzig 1906, S. 45. Vgl.: BIECHELE und BRIEGER, Anleitung zur Erkennung und Prüfung der Arzneimittel des deutschen Arzneibuches, Springer, Berlin 1927, S. 552.

zung eines Telephons als Nullinstrument durchgeführt, wobei zwecks schärferer Bestimmung des Tonminimums bei diesen Gemischen mit oft geringem Leitvermögen an Stelle des einfachen Induktoriums als Schwingungserreger eine nach dem Rückkopplungsprinzip von LEITHÄUSER-REINARTZ³ geschaltete Elektronenröhre zur Verwendung kam, deren Hochfrequenzschwingungen durch einen transformatorisch gekoppelten Niederfrequenzverstärker dem Telephon zugeführt wurden. Trotzdem konnten blanke Elektroden zur Leitfähigkeitsmessung nicht verwendet werden, sondern nur mit Platin überzogene, die allerdings den Nachteil haben, daß sie Säuren und Alkalien adsorbieren, was sich bei Messungen in sehr verdünnten Lösungen störend bemerkbar macht.

Es wurden daher die verwendeten platinieren Elektroden nach jeder einzelnen Messung mit heißem Wasser und hierauf mit Alkohol gut abgespült und bis zur Verwendung der nächsten Messung in ein Alkoholbad gehängt. Das fix gekoppelte Elektrodenpaar bekannter Art taucht in ein in einem größeren Thermostaten von 50°⁴ befindliches Gefäß, das gestattete, innerhalb des Gebietes der Mischungslücke durch einen zweckentsprechend angebrachten, mit einer Tourenzahl von 800 Umdrehungen in der Minute arbeitenden Rührer eine tunlichst homogene Emulsion herzustellen.

Trägt man sich die in Tab. 1 wiedergegebenen, aus je zwei unabhängigen Messungen gemittelten Versuchsergebnisse graphisch im Sinne der Fig. 1 auf⁵, so sieht man, daß der in Fig. 1 dargestellte Idealfall keinesfalls erreicht wird und im besonderen von den horizontalen Ästen konstanter Leitfähigkeit für die beiden Schichten nichts zu sehen ist. Vielmehr verlaufen die Leitfähigkeitskurven fast immer ansteigend oder mehr oder minder schwankend, wie es schematisch die gestrichelten Kurven in Fig. 1 andeuten, und die im heterogenen System unter Rührung gewonnenen Ergebnisse weichen, wenn nicht allzuviel, so doch deutlich von dem additiven, strichpunktierten Verlauf, Gerade *bc* in Fig. 1, ab.

³ LEITHÄUSER-REINARTZ, Rundfunktechnisches Handbuch, II. Teil: Die physikalischen Grundlagen, die Konstruktion und die Schaltung von Spezialempfängern für den Rundfunk, Dr. H. Wigge, Berlin 1927.

⁴ Diese Temperatur wurde gewählt, damit auch die phenolreichste Mischung sich genug hoch über ihrem Schmelzpunkt befinde.

⁵ Die Wiedergabe solcher Diagramme mußte aus Spargründen leiden unterlassen werden.

Tabelle 1.

System	% Phenol	Leitfähigkeit log $\kappa-5$			System	% Phenol	Leitfähigkeit log $\kappa-5$		
		Obere Schichte	Untere Schichte	Beide Schichten mit Rührung			Obere Schichte	Untere Schichte	Beide Schichten mit Rührung
Phenol-Wasser	0	0.201	—	—	Phenol-0.1 n/NaOH	55	—	2.303	2.389
	5	0.622	—	—		57	—	2.280	—
	12	0.923	—	—		70	—	2.008	—
	30	1.044	0.666	0.984		90	—	1.343	—
	45	1.315	0.302	0.641	System	% Phenol mit Tri-kresol	Leitfähigkeit log $\kappa-5$		
	55	—	0.425	0.590			Obere Schichte	Untere Schichte	Beide Schichten mit Rührung
	62	—	0.611	—					
	70	—	0.563	—					
	90	—	0.247	—					
Phenol-0.001 n/HCl	0	1.817	—	—					
	5	1.776	—	—					
	12	1.745	—	—					
	30	1.850	0.976	1.664					
	45	2.005	0.967	1.494					
	55	2.125	1.056	1.197					
	63	—	1.182	—					
	70	—	1.040	—					
	85	—	0.774	—					
Phenol-0.01 n/HCl	0	2.722	—	—	Phenol + 0.5% Kresol-0.1 n/HCl	0	3.727	—	—
	5	2.691	—	—		5	3.693	—	—
	12	2.657	—	—		11	3.648	—	—
	30	2.717	1.285	2.393		30	3.675	2.076	3.306
	45	2.772	1.324	2.219		45	3.757	2.082	3.120
	55	2.859	1.381	1.664		55	3.820	2.246	2.702
Phenol-0.1 n/HCl	64	—	1.637	—		68	—	2.387	—
	70	—	1.430	—		80	—	1.967	—
	90	—	0.885	—		90	—	1.361	—
Phenol-0.1 n/NaOH	0	3.729	—	—	Phenol + 2% Kresol-0.1 n/HCl	0	3.726	—	—
	5	3.692	—	—		5	3.693	—	—
	12	3.644	—	—		11	3.640	—	—
	30	3.674	2.027	3.406		30	3.677	2.030	3.283
	45	3.775	2.132	2.801		45	3.797	2.147	2.986
	55	3.825	2.137	2.480		55	3.848	2.177	2.379
Phenol + 10% Kresol-0.1 n/HCl	68	—	2.364	—		68	—	2.363	—
	80	—	1.882	—		80	—	1.877	—
	90	—	1.285	—		90	—	1.250	—
Phenol + 25% Kresol-0.1 n/HCl	0	3.419	—	—	Phenol + 10% Kresol-0.1 n/HCl	0	3.716	—	—
	5	2.920	—	—		5	3.673	—	—
	11	2.723	—	—		30	3.649	1.962	3.499
	30	2.693	2.320	2.498		45	3.716	1.890	2.951
	45	2.724	2.300	2.450		55	3.763	1.980	2.357
						71	—	2.224	—
Phenol + 25% Kresol-0.1 n/HCl						80	—	1.844	—
						90	—	1.295	—
						0	3.715	—	—
						4	3.669	—	—
						30	3.633	1.815	3.409
						45	3.677	1.805	2.545
						55	3.732	1.856	2.239
						73	—	2.025	—
						80	—	1.798	—
						90	—	1.230	—

(Zu Tabelle 1.)

System	% Anilin	Leitfähigkeit $\log x-7$			System	% Anilin	Leitfähigkeit $\log x-7$		
		Obere Schichte	Untere Schichte	Beide Schichten mit Rührung			Obere Schichte	Untere Schichte	Beide Schichten mit Rührung
Anilin-Wasser	0	2·315	—	—	Anilin-20% ige-Zuckerlösung	0	2·813	—	—
	10	3·052	2·571	2·451		10	—	0·084	3·034
	20	—	—	2·251		30	3·026	0·127	2·550
	30	3·044	1·762	2·151		45	—	—	1·080
	50	—	—	1·850		60	3·150	0·168	0·358
	60	3·502	1·315	0·574		80	3·335	0·084	0·302
	80	3·137	1·451	0·497		90	3·435	0·168	0·302
	90	—	0·716	0·408		95	—	0·302	0·239
	95	—	0·779	0·408		100	0·168	—	—
	100	—	0·168	—					

Unter Einbeziehung aller einschlägigen Beobachtungen scheint es sehr wahrscheinlich, daß die Abweichungen vom horizontalen Verlauf darauf zurückzuführen sind, daß eine vollkommene Schichtentrennung nicht allzuleicht durchzuführen ist und daß auch dann, wenn die Schichten dem Auge klar erscheinen, trotzdem einzelne äußerst kleine Teilchen der zweiten Schicht anwesend sind, wie der durch sie bewirkte Tyndalleffekt zeigt. Diese legen sich an die Elektrode an und ändern scheinbar deren Kapazität in unregelmäßiger, unübersichtlicher Weise und bedingen so die Abweichungen vom idealen Verhalten.

Diesem nähern wir uns bei den Versuchen mit salzsauren Lösungen, wo vornehmlich die Additivität des Leitvermögens der gerührten heterogenen Gemische schon angenähert zum Ausdruck kommt.

Am nächsten werden die idealen Verhältnisse im System von Phenol mit 0·1 n. NaOH verwirklicht, bei dem zwei Horizontale konstanten Leitvermögens für die beiden Schichten aufscheinen und bei Rührung in diesem Gebiet stetiger, nahezu additiver Kurvenverlauf vorliegt. Allerdings dürfen wir uns nicht verhehlen, daß es hier mit steigendem Phenolgehalt in steigendem Maße zur Phenolatbildung kommt.

Trotz dieses im allgemeinen unbefriedigenden Verhaltens ließen sich aus den Unstetigkeitsstellen, wie sie den Punkten *b* und *c* in den idealen Kurven der Fig. 1 konform sind, die Grenzen der Mischungslücke in guter Übereinstimmung mit den aus Trübungsversuchen visuell ermittelten Werten ableiten, wie die folgende Zusammenstellung es zeigt:

System	Es reicht die Mischungslücke von bis % Phenol	
	nach visuellem Versuch ⁶	nach Leitfähigkeitsmessung laut Tabelle 1
Phenol—Wasser	12—63 %	12—62 %
„ 0·1 n. NaOH	11—59 %	11—57 %
„ 0·1 n. HCl	12—68 %	12—68 %
„ 0·01 n. HCl	12—64 %	12—64 %
„ 0·001 n. HCl	12—63 %	12—63 %

In Anwendung dieser Ergebnisse haben wir durch Leitfähigkeitsmessungen in Systemen von Phenol mit 0·1 n. HCl die Grenzen der Mischungslücke bei steigendem Kresolzusatz festgestellt. Hierbei wurde 0·1 n. HCl statt Wasser gewählt, um die oben erwähnten Störungen im System mit reinem Wasser zu vermeiden.

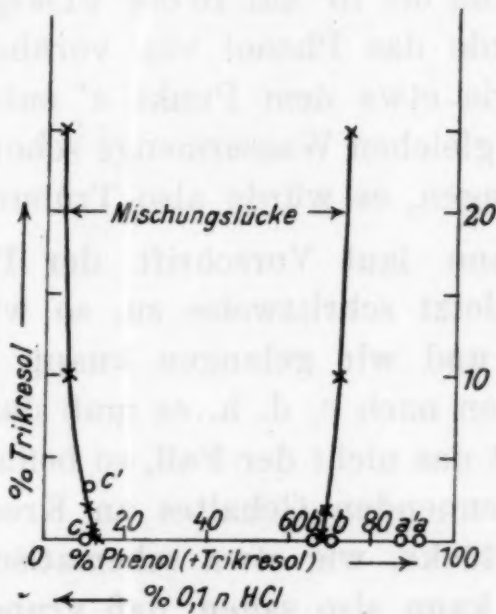


Fig. 2.

Aus den gleichfalls in der Tab. 1 wiedergegebenen Meßergebnissen kann man ableiten, daß mit steigendem Trikresolgehalt, infolge der geringeren Löslichkeit sich die Mischungslücke deutlich erweitert. Wie man aus Fig. 2 sieht, nimmt die Sättigung der phenolreichen Schichten an Wasser, die bei 50° in 0·1 n. HCl 32% Wasser (bzw. 0·1 n. HCl) beträgt, mit steigendem Kresolgehalt ziemlich stetig ab, um bei einem solchen von 10% Trikresol auf 29% bzw. einem solchen von 25% Trikresol (stets bezogen auf die Phenolmenge) auf 27% Wasser zu sinken. Ähnlich

⁶ Siehe: R. KREMAN, F. GRIENGL und H. SCHREINER, Monatsh. Chem. 62, 1933, S. 28, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 790.

sinkt die in der wasserreichen Schicht gelöste Phenolmenge, die bei 50° bei reinem Phenol 12% beträgt, stetig, anfangs rascher, dann langsamer ab und beträgt bei einem Gehalt von 10% Tri-kresol 5% Phenol + Trikresol und bei 25% Trikresol 4% Phenol + Trikresol.

Diese durch unsere Leitfähigkeitsmessungen ermittelte Erweiterung der Mischungslücke durch Gehalt an Kresolen steht in Übereinstimmung mit den Prüfungsangaben der Pharmakopöe, bei der bei 15° zu Phenolum (*Acidum carbolicum*) liquefactum, einem Phenol mit 9% Wasser, dessen Zusammensetzung dem in Fig. 2 mit *a* markierten Punkte entspricht, so viel Wasser zugegeben wird als nötig ist, um knapp an die Mischungsprodukte nach Punkt *b* zu kommen, wobei die Lösung noch klar bleiben muß, falls das ursprüngliche Phenol tatsächlich nur 9% Wasser enthalten hat, u. zw. sind bei 15° auf 10 cm³ 91%igen Phenols 2.3 cm³ Wasser nötig. Würde das Phenol von vornherein mehr Wasser enthalten haben, wie etwa dem Punkt *a'* entspricht, so würden wir bei Zugabe der gleichen Wassermenge schon in die Mischungslücke nach *b'* gelangen, es würde also Trübung eintreten.

Gibt man dann laut Vorschrift der Pharmakopöe noch 140 cm³ Wasser zuletzt schrittweise zu, so wird die Mischungslücke durchlaufen und wir gelangen knapp in das Gebiet der homogenen Lösungen nach *c*, d. h. es muß dann wieder Klärung eingetreten sein. Ist das nicht der Fall, so befinden wir uns wegen des daraus zu erkennenden Gehaltes an Kresolen noch im Gebiet der Mischungslücke, wie etwa schematisch der Punkt *c'* es kennzeichnet. Man kann also sagen, daß grundsätzlich auch mittels Leitfähigkeitsmessungen es möglich ist, den Reinheitsgrad von Phenol bezüglich Kresol zu ermitteln, wenngleich der Weg natürlich etwas umständlich und wenig praktisch ist. Anhangsweise wurde auch das Leitvermögen von Anilin-Wassergemischen mit und ohne Rührung untersucht.

Zeichnet man sich nach den in den letzten bei den Kolumnen der Tab. 1 wiedergegebenen Versuchsergebnissen die entsprechenden Leitfähigkeitskonzentrationskurven, so findet man, daß die Abweichungen vom idealen, in Fig. 1 schematisch dargestellten Verhalten noch viel größer sind als im System Phenol—Wasser, weil die exakte Schichtentrennung noch schwerer durchführbar ist. Sie kann z. B. durch Zusatz von Zucker gebessert werden, wie die mit 20%iger Zuckerlösung durchgeführten Versuche es zeigen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß im Gebiet der Mischungslücke binärer Flüssigkeitsgemische bei genügend feiner Verteilung der beiden Flüssigkeitsschichten die Leitfähigkeit nahezu additiv ist, von welchem Verhalten bei gröberer Verteilung stärkere Abweichungen auftreten. Die theoretisch zu erwartende Konstanz des Leitvermögens der ungerührten einzelnen Schichten im Gebiet der Mischungslücke ist nur in ganz seltenen Fällen zu beobachten.

Der Grund dieser Abweichung liegt in der großen Schwierigkeit, eine strenge Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten auch bis auf die allerkleinsten suspendierten und mit freiem Auge kaum erkennbaren Flüssigkeitsteilchen mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln durchzuführen.

Über die Konstitution der Pinastrinsäure

Von

GEORG KOLLER und GERHARD PFEIFFER

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. November 1932)

In der *Cetraria pinastri* und etwas reichlicher in der *Cetraria juniperina* findet sich neben Usninsäure und der giftigen Vulpinsäure eine tiefgelbe, sauer reagierende Verbindung, die Pinastrinsäure. Diese Flechtensäure wurde bereits von ZOPF und O. HESSE näher untersucht¹. Die Ergebnisse beider Forscher sind bezüglich der Schmelzpunktsangaben und der elementaren Zusammensetzung nicht in Einklang zu bringen. So gibt O. HESSE einen Fließpunkt 196—198° an, während ZOPF den Schmelzpunkt der Säure höher findet, nämlich bei 200—203°. Die Elementaranalyse ergab nach ZOPF Werte, welche auf die Bruttoformel $C_{20}H_{16}O_6$ oder $C_{17}H_{14}O_5$ hinweisen, während O. HESSE die Bruttoformel $C_{19}H_{14}O_6$ errechnete. Von den weiteren Untersuchungsergebnissen HESSEs ist besonders erwähnenswert, daß die Pinastrinsäure eine Methoxylgruppe enthalten soll, welche esterartig gebunden ist. Bei der Verseifung mit Baryt wurde von HESSE unter Abspaltung von Methylalkohol eine Karbonsäure gewonnen, für welche er die Bruttoformel $C_{18}H_{12}O_6$ vorschlägt. Diese Verbindung unterscheidet sich demnach nach O. HESSE von der aus der Vulpinsäure (I) durch Verseifen mit Baryt gewonnenen Pulvinsäure (II) nur durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms. Weiterhin führte er diese entmethylierte Verbindung durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in ein Anhydrid über, welches beim Erwärmen mit Methylalkohol unter Alkoholyse eines Laktonringes Pinastrinsäure zurückgibt, bei längerem Erhitzen unter Aufspaltung eines zweiten Laktonringes in den Diester einer Dikarbonsäure übergeht. Diese Reaktionsweise erinnert sehr stark an das Verhalten der Pulvinsäure. HESSE zog denn auch den Schluß — allerdings ohne die Säure tiefergehend abgebaut zu haben —, daß in der Pinastrinsäure nichts

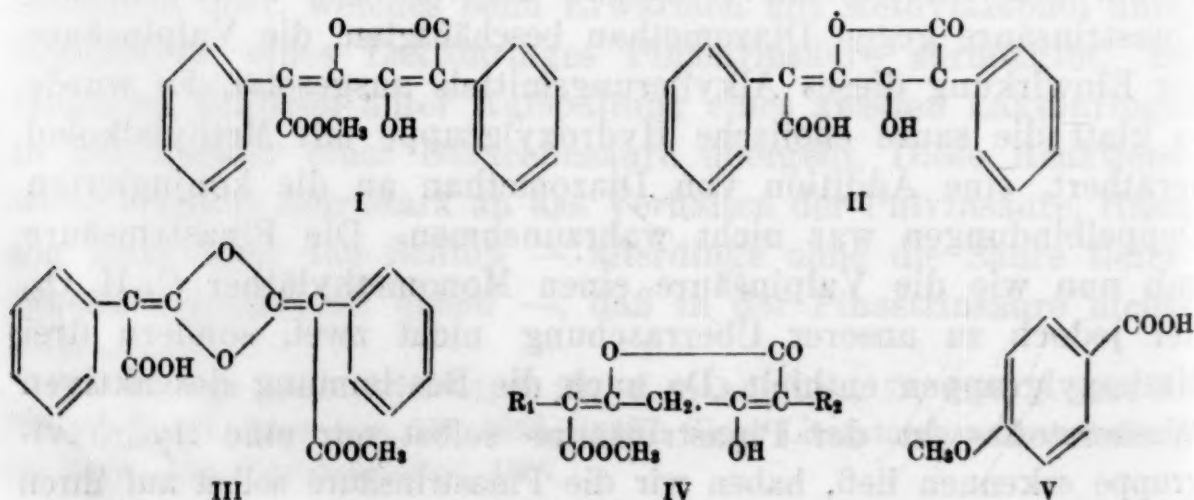
¹ Liebigs Ann. 117, 1861, S. 297. J. prakt. Chem. 57, 1898, S. 232; 62, 1900, S. 321. Liebigs Ann. 284, 1895, S. 107. Siehe Literaturzusammenstellung bei ZOPF „Die Flechtenstoffe“, 1907.

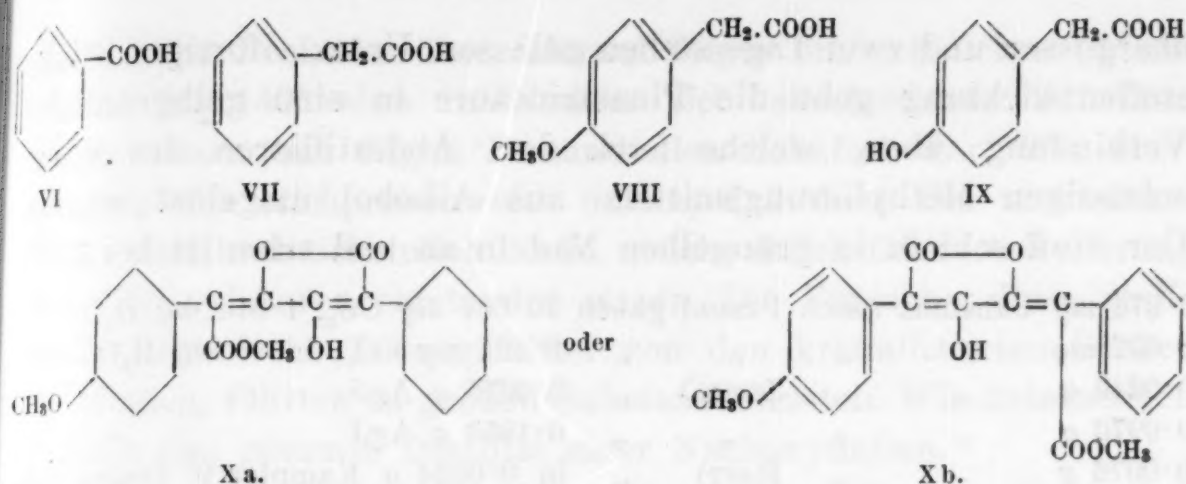
weiter vorliege als eine Oxy-Vulpinsäure und er erteilt der Säure die merkwürdige Formel (III).

Nach dreijähriger Sammeltätigkeit war es uns nun gelungen, eine derartige Menge von *Cetraria pinastri* und *Cetraria juniperina* zu sammeln, daß uns etliche Gramme der Verbindung zu Gebote standen. Die Flechten wurden von uns zum Teil auf dem Raxplateau, zum Teil in Mitterndorf (steirisches Salzkammergut) gesammelt. Des weiteren erhielten wir von Herrn Dr. MAXIMILIAN STEINER (Botanisches Institut der Technischen Hochschule in Stuttgart) eine Beihilfe an *Cetraria pinastri*, welche aus der Silvretta-Gruppe stammte, wofür wir auch an dieser Stelle unserem Dank Ausdruck verleihen möchten. Die von uns isolierte Pinastrinsäure schmolz bei 203° und ergab Verbrennungswerte, welche analog den Angaben ZOPF'S auf die Bruttoformel $C_{20}H_{16}O_6$ oder $C_{17}H_{14}O_5$ hinwiesen. Demnach konnte die Pinastrinsäure eventuell eine Homo-oxy-vulpinsäure vorstellen. Die zweite mögliche Formel $C_{17}H_{14}O_5$ wurde — es sei hier vorweggenommen auf Grund der bei der Barytspaltung auftretenden Bruchstücke — als unmöglich erkannt. Das Pinastrinsäureproblem lief demnach darauf hinaus, die Funktion des sechsten Sauerstoffatoms und die Stellung einer CH_2 -Gruppe festzulegen. Wir waren nun anfangs geneigt, die CH_2 -Gruppe in das Oxyvulpinsäure-Molekül derart einzuschieben, daß sie in der Seitenkette als Kern eines Malonylrestes aufscheint (IV). Die Pinastrinsäure wurde deshalb auf ihre Kondensationsfähigkeit gegen Benzaldehyd in Gegenwart verschiedener Kondensationsmittel, wie Salzsäure usw., untersucht, mit allerdings negativem Befund. Die Lage der CH_2 -Gruppe war daher in die aromatischen Reste der Pinastrinsäure zu verlegen. Weitere Klärung in dieser Frage brachte die Methylierung der Pinastrinsäure und die Oxydation der methylierten Verbindung. Wir haben, bevor wir uns mit dem Verhalten der Pinastrinsäure gegen Diazomethan beschäftigten, die Vulpinsäure der Einwirkung dieses Alkylierungsmittels ausgesetzt. Es wurde so glatt die saure enolische Hydroxylgruppe mit Methylalkohol veräthert, eine Addition von Diazomethan an die konjugierten Doppelbindungen war nicht wahrzunehmen. Die Pinastrinsäure gab nun wie die Vulpinsäure einen Monomethyläther $C_{21}H_{18}O_6$, der jedoch zu unserer Überraschung nicht zwei, sondern drei Methoxylgruppen enthielt. Da auch die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes in der Pinastrinsäure selbst nur eine Hydroxylgruppe erkennen ließ, haben wir die Pinastrinsäure selbst auf ihren

Alkoxygehalt untersucht. Wir fanden im Gegensatz zu O. HESSE zwei Alkoxyreste, welche weiterhin durch Auffangen des beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auftretenden Jodalkyls mit Dimethylanilin in Form des bei 211° schmelzenden Trimethylphenylammoniumjodides sicher als Methoxyreste erkannt wurden. Die fragliche CH₂-Gruppe lag demnach in Form eines Methoxyrestes vor. Über die Stellung dieser Methoxygruppe gewannen wir folgenden Aufschluß. Wird der Pinastrinsäure-monomethyläther oxydiert, so werden Anissäure (V) und Benzoesäure gewonnen (VI). Auch Pinastrinsäure selbst gibt bei der Oxydation Anissäure und Benzoesäure, so daß es als gesichert erscheint, daß die vom Diazomethan verätherte Hydroxylgruppe in der Seitenkette zu suchen ist und das in der Anissäure auftretende Methoxyl sich in der ursprünglichen Flechtensäure als paraständiges Methoxyl vorfindet.

Zur weiteren Stütze der Konstitution schien es wesentlich, die Pinastrinsäure selbst der Barytspaltung zuzuführen, welche bei Vulpinsäurederivaten bekanntlich unter Säurespaltung zu Phenylelessigsäure und Oxalsäure führt. Wir hatten hier insoweit Schwierigkeiten, da wir neben Oxalsäure, Phenylelessigsäure (VII), *p*-Methoxyphenylelessigsäure (VIII), auch geringe Mengen von *p*-Oxyphenylelessigsäure (IX), welche wir aus dem Estergemisch der Spaltsäuren auf Grund der Laugenlöslichkeit ihres Esters ab-scheiden konnten, auffanden. Die Erklärung hiefür ist darin zu suchen, daß das *p*-ständige Methoxyl im *p*-Methoxyphenylrest durch die Einwirkung der starken Barytlösung eine geringfügige Verseifung erfährt. Das Auftreten obiger Spaltstücke sichert die Bruttoformel der Pinastrinsäure vollends, so daß Formel (X a, b) für die Pinastrinsäure gesichert erscheint. Synthetische Versuche zum Aufbau der Säure sind im Gange.





Experimenteller Teil.

Die Extraktion der Flechten wurde mit Äther vorgenommen und die Pinastrinsäure aus einem großen Äthervolumen sich ab scheiden gelassen. Wird das ätherische Extrakt zu sehr ein-geengt, so scheidet sich reichlich Usninsäure mit der Pinastrin-säure ab, welche zum Teile durch Umlösen aus Alkohol von der begleitenden Usninsäure getrennt werden kann. Es bleibt hie-bei jedoch immer eine reichliche Fraktion, welche aus einem Ge-menge beider Flechtensäuren besteht und weder durch Umlösen noch durch Überführen der Usninsäure in das schwer lösliche Kalzium-Usneat in die Komponenten zerlegt werden konnte. Diese Gemische schmelzen relativ hoch, und eine derartige Mischung, welche unter dem Mikroskop deutlich die hellgelben Nadeln der Usninsäure und die orangegelben Nadeln der Pinastrinsäure er-kennen läßt, dürfte O. HESSE in Händen gehabt haben. Der Schmelzpunkt der Säure lag nach zweimaligem Umlösen aus Äthylalkohol im evakuierten Röhrchen konstant bei 203—204° unter leichter Gasentwicklung.

4.593 mg Substanz (nach PREGL) gaben 11.544 mg CO₂, 1.931 mg H₂O
 4.814 mg " " " " 12.093 mg CO₂, 2.110 mg H₂O
 0.1160 g " " ZEISEL) " 0.1495 g AgJ
 0.0872 g " " " " 0.1117 g AgJ
 0.2034 g " " ZEREWITINOFF) gaben 5 cm³ Methan (in der Kälte)
 (20°, 752 mm).

C₂₀H₁₆O₆. Ber. C 68.21, H 4.52, OCH₃ (2) 17.62, OH 4.82%.
 Gef. C 68.43, H 4.68, OCH₃ (2) 17.02, OH 1.73%.
 Gef. C 68.50, H 4.90, OCH₃ (2) 16.92%.

Pinastrinsäure-monomethyläther.

0.2 g der Flechtensäure wurde mit einer Diazomethan-lösung, welche aus 2 cm³ Nitrosomethylurethan bereitet war,

übergossen und zwei Tage stehen gelassen. Unter sofortiger Stickstoffentwicklung geht die Pinastrinsäure in eine gelbgrünliche Verbindung über, welche nach dem Abdestillieren des überschüssigen Methylierungsmittels aus Alkohol umgelöst wurde. Der Stoff schießt in grüngelben Nadeln an und schmilzt bei 153°.

3·974 mg Substanz (nach PREGL) gaben 10·007 mg CO₂, 1·814 mg H₂O
 3·697 mg " " " " 9·285 mg CO₂, 1·745 mg H₂O
 0·0349 g " " ZEISEL) " 0·0675 g AgJ
 0·0970 g " " " " 0·1859 g AgJ
 0·0076 g " " RAST) " in 0·0824 g Kampfer 9° Depression
 0·1100 g " " BECKMANN) in 14·7395 g Benzol gaben 0·12 Depression.

C₂₁H₁₈O₆. Ber. C 68·82, H 4·95, OCH₃ 25·41 %, M.-G. = 366·14.
 Gef. C 68·64, H 5·10, OCH₃ 25·55 %, M.-G. = 315·05.
 Gef. C 68·56, H 5·28, OCH₃ 25·32 %, M.-G. = 310·9.

Vulpinsäure-monomethyläther.

Reine synthetische Vulpinsäure wurde mit analogen Mengen Diazomethan unter gleichen Bedingungen umgesetzt. Der Vulpinsäureäther stellt fast farblose Nadeln vor (aus Alkohol), welche bei 143—144° schmelzen.

4·552 mg Substanz (nach PREGL) gaben 11·851 mg CO₂, 1·941 mg H₂O
 0·1274 g " " ZEISEL) " 0·1776 g AgJ.
 C₂₀H₁₆O₅. Ber. C 71·40, H 4·79, OCH₃ (1) 18·46 %.
 Gef. C 71·00, H 4·76, OCH₃ 18·41 %.

Oxydation des Pinastrinsäure-monomethyläthers.

2 g Pinastrinsäure-methyläther wurden in einer Auflösung von 60 g KOH in 300 cm³ Wasser suspendiert und in kleinen Portionen eine Auflösung von 8 g Kaliumpermanganat in 2·4 l Wasser am kochenden Wasserbade hinzugefügt. Als die Lösung auch nach zweistündigem Erhitzen grün blieb, wurde die Oxydation unterbrochen, mit Natriumbisulfit versetzt und mit verdünnter Salzsäure eben angesäuert. Nach Lösung des Braunsteins wurde mit Pottasche alkalisch gemacht und die indifferenten Oxydationsprodukte durch mehrmaliges Ausäthern entfernt. Diese Ätherauszüge enthielten nur geringe Mengen einer öligen Substanz. Die karbonatalkalische Lösung wurde nun neuerlich mit Salzsäure angesäuert und erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ beim Abdestillieren ein gelbliches Öl (Ausbeute 1 g), welches in ein Kugelrohr gebracht wurde. Bei 80°/0·04 mm geht eine kri-

stallinische Fraktion über, hierauf folgte ein grünliches Öl und sodann bis 140° eine in Nadeln sich abscheidende Substanz, welche stark mit öligen Bestandteilen behaftet war. Wir überzeugten uns stichprobenweise davon, daß diese Öle nichtsaurer Natur sind, wahrscheinlich Stoffe, welche durch Entkarboxylierung von Glyoxylsäuren entstanden waren. Die Versuche, diese Stoffe durch organische Lösungsmittel von den kristallisierten Säuren zu trennen, führten zu großen Substanzverlusten. Wir unterwarfen deshalb das gesamte Destillat einer Nachoxydation.

1 g der Substanz wurde mit einer verdünnten Pottaschelösung (100 cm³) am Wasserbade erhitzt und in kleinen Portionen eine Lösung von 2 g Kaliumpermanganat in 200 cm³ Wasser hinzugefügt. Anfangs tritt sofortige Entfärbung ein. Nach Zugabe von 150 cm³ obiger Oxydationsflüssigkeit blieb die Rotfärbung durch eine Stunde bestehen. Es wurde nun mit Bisulfit versetzt und angesäuert. Es fielen sofort farblose, feine Nadelchen aus, welche nach dem vollständigen Erkalten abgesaugt wurden. Ausbeute 0.08 g (Fraktion 1). Das wässrige Filtrat wurde ausgeäthert und so eine ölige Flüssigkeit gewonnen, welche sofort eisblumenartig kristallisierte. Ausbeute 0.5 g (Fraktion 2).

Die Fraktion 1 schmolz bei 175°. Zur weiteren Reinigung wurde die Verbindung aus kochendem Wasser umgelöst und hierauf im Hochvakuum sublimiert. Nach Verwerfen eines geringen Vorsublimates ging die Säure bei 120°/0.4 mm in prächtigen farblosen Nadeln über, welche scharf bei 184° schmolzen. Die Analyse zeigte, daß die Verbindung nach der Bruttoformel C₈H₈O₃ zusammengesetzt ist und eine Methoxylgruppe enthält. Der Mischschmelzpunkt mit Anissäure lag bei 184°. Es liegt demnach zweifellos Anissäure vor.

3.799 mg Substanz (nach PREGL) gaben 8.801 mg CO₂, 1.918 mg H₂O

4.012 mg „ „ ZEISEL-PREGL) gaben 6.194 mg AgJ.

C₈H₈O₃. Ber. C 63.08, H 5.30, OCH₃ 20.40%.

Gef. C 63.18, H 5.64, OCH₃ 20.38%.

Die Säure zeigte übrigens dieselbe Kristallform und denselben Sublimationspunkt im Hochvakuum wie reine Anissäure.

Fraktion 2 wurde in ein Kugelrohr gebracht und bei 0.5 mm Druck auf einer Temperatur von 75—80° gehalten. Es sublimieren farblose Kristalle, welche jedoch im Laufe der Sublimation immer mehr von einem grünen Öl (Phenylglyoxal?) behaftet sind. Der anfangs flüssige Sublimationsrückstand kristallisiert und läßt neuerlich Anissäure gewinnen. Das Sublimat enthält einen wohl-

riechenden Körper, der indifferenten Natur ist. Es wird mit wenig verdünnter Natriumbikarbonatlösung behandelt und das Unge löste mit Äther aufgenommen. Beim Ansäuern der Bikarbonatlösung scheidet sich eine Säure ab, welche bereits durch Kristallform und Geruch stark an Benzoessäure erinnerte. Die Säure wurde nochmals bei 12 mm sublimiert. Sie schmolz bei 123—124° und gab, mit Benzoessäure vom Schmp. 124° gemengt, keine Depression des Schmelzpunktes.

5·816 mg Substanz (nach PREGL) gaben 14·595 mg CO₂, 2·586 mg H₂O.

C₇H₆O₂. Ber. C 68·43, H 4·91%.

Gef. C 68·48, H 4·97%.

Barytspaltung der Pinastrinsäure.

1 g analysenreiner Pinastrinsäure wurde mit 20 g Bariumhydroxyd in 50 cm³ Wasser zwei Stunden unter Rückfluß am Drahtnetz gekocht. Am Beginne der Verkochung erleidet die Pinastrinsäure eine Veränderung. Sie wandelt sich in eine schwefelgelbe Masse um, die wahrscheinlich das Bariumsalz der *p*-Methoxypulvinsäure vorstellt. Dieses Salz geht dann langsam unter Verblässen der Flüssigkeit in Lösung. Die fast farblose Lösung wurde angesäuert, wobei ein weißer Niederschlag (Bariumkarbonat + Bariumoxalat) in Lösung geht. Es wurde nun einen Tag mit Äther extrahiert. Der Äther hinterließ beim Abdestillieren ein gelbliches Öl, welches bei längerem Stehen vollständig kristallinisch wurde. Es wurde in ein Kugelrohr gebracht und der Hochvakuumdestillation unterworfen. Bei 0·3 mm ging zwischen 90 und 120° fast alles über. Ausbeute an rohem Säuregemisch 1·1 g. Zur Abscheidung der Oxalsäure wurde das Gemenge mit wenig Wasser behandelt, von Ungelöstem filtriert und das Filtrat mit einer Lösung von Chlorkalzium versetzt. Es schied sich sofort ein feinkörniger Niederschlag ab, der unter dem Mikroskop die typischen Kriställchen des Kalziumoxalates erkennen ließ. Es wurde abgesaugt und der Niederschlag mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die Lösung ausgeäthert. Der Äther hinterließ eine kristallinische Substanz, welche den Zersetzungspunkt der Oxalsäure aufwies. Zur sicheren Identifizierung wurde die Säure mit Diazomethan methyliert und so ein Ester gewonnen, der sofort kristallisierte und nach einmaliger Destillation im Vakuum sofort bei 55° schmolz. Mit Oxalsäure-Dimethylester gemengt, ergab sich keine Depression. Es handelt sich demnach bestimmt um Oxalsäure.

Das Filtrat nach dem oxalsauren Kalzium wurde ausgeäthert und der kristallinische Ätherrückstand mit der in Wasser unlöslichen Säurefraktion vereinigt. 1 g dieses Gemisches wurde mit 20 cm³ absolutem Methylalkohol übergossen und zwei Stunden am Wasserbade unter Einleiten von trockener Salzsäure verestert. Es wurde hierauf auf Eis und Kaliumbikarbonat gegossen und die gebildeten Ester mit wenig Äther aufgenommen. Der Äther hinterließ nach dem Trocknen mit Natriumsulfat 0.93 g aromatisch riechender Ester.

Um die Ester vorhandener Phenol-karbonsäuren abzutrennen, wurde folgend verfahren.

Die Gesamtmenge an Estern wurde in 30 cm³ Äther gelöst und nun in rascher Folge mit eisgekühlter 5%iger Natronlauge ausgeschüttelt. Insgesamt wurden 30 cm³ obiger Lauge verwendet. Die alkalischen Auszüge wurden sofort unter Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und der sich als Trübung abscheidende Ester mit wenig Äther wiederholt ausgeäthert. Der Äther hinterließ beim Abdestillieren 0.06 g eines gelben Öles, welches durch halbstündiges Erhitzen mit 4 cm³ Wasser und 0.4 g KOH zur Säure verseift wurde.

Das Verseifungsgemisch wurde zur Entfernung nichtsaurer Stoffe mit Äther ausgeschüttelt, die wässrige Phase angesäuert und neuerlich ausgeäthert. Es wurde so ein Öl gewonnen, welches im Vakuum fraktioniert wurde. Nach Verwerfen eines öligen Vorlaufes wurde bei 130°/0.25 mm eine in langen Nadeln sublimierende Säure gewonnen, welche nach zweimaliger Sublimation bei 149—150° schmolz und, mit *p*-Oxyphenyllessigsäure, welche wir durch Verseifen von *p*-Oxybenzylzyanid² gewonnen hatten, gemengt, keine Depression des Schmelzpunktes gab. Ausbeute 2 mg.

Die nach der Abtrennung des *p*-Oxyphenyl-essigsäuremethylesters verbliebenen Ester wurden mit Lauge verseift und nach dem Ansäuern die Säuren durch Ausäthern zurückgewonnen.

Die Substanz erwies sich auf Grund ihrer Sublimationstemperatur als nicht einheitlich. Sie begann unter einem Drucke von 0.25 mm bei 85° reichlicher zu destillieren, die letzten Anteile gingen erst bei 120° über.

Es wurde von 85—120° in acht Fraktionen zerlegt. Die beiden ersten schmolzen bei 75—77° (Fraktion 1). Die Mittel-

² H. SALKOWSKY, Ber. D. ch. G. 17, 1884, S. 506.

fraktionen schmolzen um 50° , die bei 110 — 120° erhaltenen Anteile bei 83 — 85° (Fraktion 2).

Die Mittelfraktion konnte neuerlich durch Hochvakuumdestillation in die bei 75° und in die bei 85° schmelzenden Anteile zerlegt werden, welche dann mit den gleichschmelzenden Fraktionen vereinigt wurden.

Fraktion 1 wurde neuerlich unter Verwerfen eines geringen Nachlaufes destilliert. Nach Umlösen aus Wasser und neuerlicher Destillation lag der Schmelzpunkt bei 77 — 78° . Der Mischschmelzpunkt mit Phenylelessigsäure, Schmp. 78° , gab keine Depression. Es lag demnach Phenylelessigsäure vor.

4.011 mg Substanz (nach PREGL) gaben 10.321 mg CO_2 , 2.210 mg H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$. Ber. C 70.54, H 5.92%.

Gef. C 70.15, H 6.15%.

Fraktion 2. Die bei 83 — 86° schmelzenden Anteile wurden neuerlich von etwas tiefer schmelzenden und tiefer destillierenden Substanzen abgetrennt. Der Schmelzpunkt lag unverändert bei 86 — 87° . Die Analyse wies auf eine Säure $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ hin.

5.012 mg Substanz (nach PREGL) gaben 11.983 CO_2 , 2.745 mg H_2O

0.0603 g „ („ ZEISEL) „ 0.0854 g AgJ.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 65.02, H 6.06, OCH_3 18.67%.

Gef. C 65.20, H 6.12, OCH_3 18.70%.

Mit der bei 85 — 86° schmelzenden *p*-Methoxy-phenylelessigsäure³ gemengt, welche wir rasch durch Methylierung der *p*-Oxy-phenylelessigsäure mit Dimethylsulfat und Lauge und Verseifung des *p*-Methoxy-phenyl-essigsäure-methylesters gewinnen konnten, ergab sich keine Veränderung des Schmelzpunktes. In der Abbau-säure, Schmp. 86 — 87° , liegt demnach *p*-Methoxy-phenyl-essigsäure vor.

³ CANNIZARO, Liebigs Ann. 117, 1861, S. 246.

Über die Glabratsäure

Von

GEORG KOLLER und GERHARD PFEIFFER

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. November 1932)

ZOPF beschreibt in seinem Sammelwerke „Die Flechtensubstanzen“ einen Inhaltsstoff der *Parmelia glabra*, die sogenannte Glabratsäure. ZOPF gibt für diese Verbindung einen Schmelzpunkt 175° an. Die in Nadeln anschießende Säure gibt, mit Kalilauge gekocht, eine Lösung, die, mit Chloroform versetzt, deutlich grün fluoresziert. Es mußte demnach ein orzinähnliches Spaltstück vorhanden sein. Die Verbrennung ergab Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte, welche auf eine Bruttoformel $C_{24}H_{16}O_{11}$ oder $C_{13}H_{14}O_6$ hindeuteten. Die Flechte enthält die Säure in einer Menge, die $1\frac{1}{2}\%$ erreicht.

Anlässlich des Einsammelns der *Parmelia fuliginosa* fanden wir ein Vorkommen von *Parmelia glabra* an Eschenstämmen. Die Flechte wurde entgegenkommenderweise von Herrn Hofrat KEISLER identifiziert. Die Flechte war frei von der Lekanorsäure führenden *Parmelia fuliginosa*.

Die Extraktion des Materials ergab nun eine Flechtensäure, welche durch Lösen in Azeton und fraktioniertes Fällen mit Wasser in verschiedene Anteile zerlegt wurde. Diese Fraktionen schmolzen entsprechend der Angabe ZOPF'S im evakuierten Röhrchen von 175 — 179° . Sie gaben jedoch im Gegensatz zu der von ZOPF beschriebenen Glabratsäure mit Eisenchlorid keine Blaufärbung, sondern einen Farbton, der mit dem Violettröt, welches die Lekanorsäure mit diesem Reagens gibt, übereinstimmte. Die Analysenzahlen unserer Säure stimmten auf $C_{16}H_{14}O_7$, also ein Isomeres der Lekanorsäure. Die Azetylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid führte zu einer Triazetylverbindung $C_{22}H_{20}O_{10}$, welche sich bei 197° im evakuierten Röhrchen zersetzte (Triazetyllekanorsäure bei 197°). Die Methylierung der Azetylverbindung mit Diazomethan ergab einen Triazetylglabratsäure-methylester $C_{23}H_{22}O_{10}$, der wie der Triazetyllekanorsäure-

methylester bei 157° schmolz¹ und, mit Triazetyllekanorsäuremethylester gemengt, keine Depression des Schmelzpunktes gab. Es liegt demnach Lekanorsäure vor. Es ist weiterhin sehr wahrscheinlich, daß ZOPF nichts weiter als Lekanorsäure in den Händen hatte, die eventuell mit irgendeiner anderen Substanz behaftet war, welche, mit Eisenchlorid zusammengebracht, die Blaufärbung hervorrief.

Unsere Säure gab weiterhin bei der thermischen Zersetzung dasselbe Dimethyldioxyxanthon, welches einer von uns aus Lekanorsäure und Gyrophorsäure durch Erhitzen gewinnen konnte (l. c.).

Wir werden, da es nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann, daß die *Parmelia glabra* eventuell unter gewissen Wachstumsbedingungen einmal Lekanorsäure, einmal eine mit Ferri-chlorid blaue Färbungen hervorrufende Verbindung bildet, weiteres Flechtenmaterial in Untersuchung ziehen, um diese Unsicherheit möglichst zu beseitigen.

Experimenteller Teil.

300 g *Parmelia glabra* wurden mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit einem wässrigen Natriumbikarbonat solange in Portionen ausgeschüttelt, bis die wässrige Phase beim Ansäuern keine Fällung mehr ergab. Die mit Salzsäure ausgefällte Säure wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 5 g (1.6%). Es wurde in lauem Azeton gelöst, filtriert und durch sukzessiven Wasserezusatz fraktioniert. Die Fraktionen unterschieden sich durch geringe Unterschiede der Zersetzungspunkte. Durch Wiederholung der Fällung erreichten wir einen Zersetzungspunkt 179° (evakuiertes Röhrchen).

4.388 mg Substanz (nach PREGL) gaben 9.706 mg CO₂, 1.910 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O₇. Ber. C 60.35, H 4.40%.

Gef. C 60.32, H 4.85%.

Triazetylglabratsäure.

1 g der Säure wurde mit 11 g Pyridin und 6.3 g Essigsäureanhydrid drei Tage stehen gelassen. Die gelbe Lösung wurde auf Eis gegossen und wie bei der Azetylierung der Lekanorsäure

¹ GEORG KOLLER, Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 147, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 515.

weitergearbeitet (l. c.). Ausbeute 0.9 g. Die Verbindung zersetzt sich im evakuierten Röhrchen bei 197°.

5.432 mg Substanz (nach PREGL) gaben 11.896 mg CO₂, 2.138 mg H₂O

0.1280 g „ („ FREUDENBERG) verbrauchten 4.34 cm³ 1/5 n. NaOH.

C₂₃H₂₀O₁₀. Ber. C 59.43, H 4.53, CO·CH₃ 29.05% (3 Azetyle).

Gef. C 59.72, H 4.40, CO·CH₃ 29.21% (3 Azetyle).

Triazetylglabratsäuremethylester.

0.9 g der Triazetylglabratsäure wurden mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan, welche auf 1 cm³ Nitrosomethylurethan bereitet war, fünf Stunden stehen gelassen. Es wurde so verfahren, wie bei der Gewinnung des Triazetyllekanorsäuremethylester aus Triazetyllekanorsäure (l. c.). Der auftretende Ester wurde durch Lösen in Azeton und Fällen mit Wasser fraktioniert. Die einzelnen Fraktionen schmolzen auf einem Intervall von 154—157°. Mit Triazetyllekanorsäuremethylester (Schmp. 156—157°) gemengt, ergab sich keine Veränderung des Fließpunktes. Der Triazetyllekanorsäuremethylester ist deshalb zweifellos mit Triazetylglabratsäuremethylester identisch.

0.1035 g Substanz (nach ZEISEL) gaben 0.0523 g AgJ.

C₂₃H₂₂O₁₀. Ber. OCH₃ 6.77%.

Gef. 6.67%.

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXXIX. Mitteilung)

Von

ALFRED PONGRATZ und ALOIS ZINKE

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. November 1932)

3, 9-Dibenzoylperylene (I) wird durch Backen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid, am besten unter Zusatz von Braunstein als Wasserstoffakzeptor, in Isoviolanthron (III) verwandelt¹.

Die Ringschlüsse lassen sich aber auch durch Oxydation² vollziehen, allerdings kann hierbei eine Weiteroxydation des gebildeten Isoviolanthrons kaum vermieden werden.

Die Oxydation gelingt in schwefelsaurer Lösung durch Zufügen von Braunstein bei 50—60°, die ursprünglich tiefblaue Farbe der Lösung geht in kurzer Zeit in Grün, der Lösungsfarbe des Isoviolanthrons, über. Arbeitet man unter milderer Bedingungen bei Temperaturen unter 0°, so läßt sich eine Zwischenstufe auf dem Wege zum Isoviolanthron festhalten. Das Erreichen der Zwischenstufe erkennt man an dem Übergang der blauen Lösungsfarbe in Blaugrün. Durch Verdünnen mit Wasser erhält man eine violettrote Fällung.

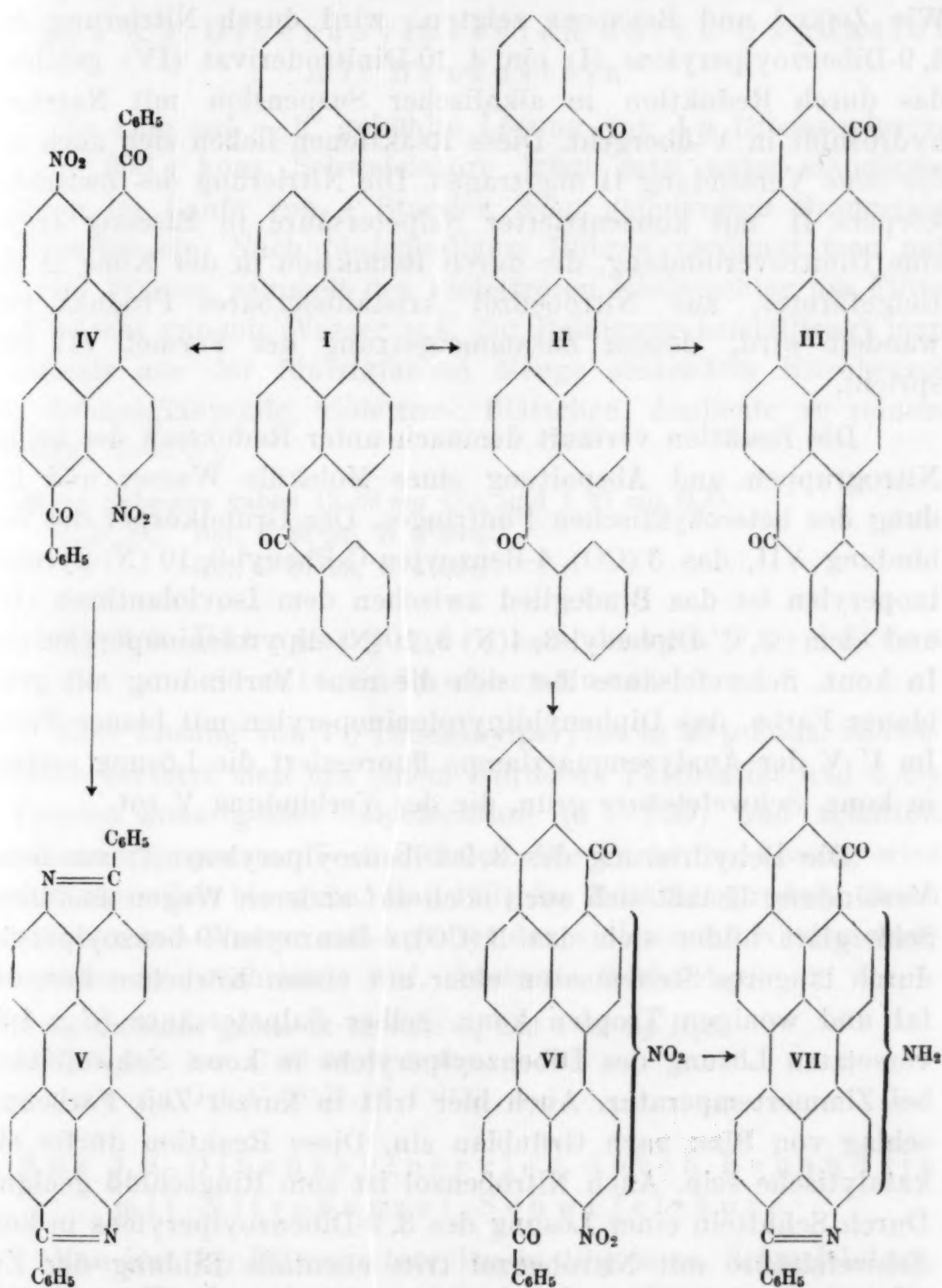
Die neue Verbindung kristallisiert aus Nitrobenzol in bronzeglänzenden, violettroten Blättchen, die sich in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe lösen. In verdünnter heißer, mit etwas Alkohol versetzter, wässriger Natronlauge verküpt die Substanz auf Zusatz von Natriumhydrosulfit mit blauer Farbe, die Küpe weist aber zum Unterschied von der Isoviolanthronküpe eine nur sehr schwache rote Fluoreszenz auf. Die Affinität zur Baumwollfaser ist gering, man erhält nach dem Verhängen stumpf rotviolette Ausfärbungen. Erhitzt man die Küpe mit einem Überschuß von Natriumhydrosulfit längere Zeit auf dem Wasserbade, so hellt sie sich allmählich auf, nimmt braungelbe Farbe an und fluoresziert olivgrün. Durch Schütteln mit Luft läßt sich die blaue Küpe nicht mehr regenerieren.

Die Analysen der mehrfach durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol gereinigten Verbindung führen zur Formel $C_{34}H_{18}O_2$.

¹ A. ZINKE und Mitarbeiter, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 323, 330, 800, 2222.

² A. PONGRATZ, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 640, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 640; Chem. Centr. 1927, S. 1377.

Sie enthält demnach zwei Wasserstoffatome weniger als das Ausgangsmaterial. Offenbar liegt in ihr der durch einseitigen Ringschluß entstandene Körper II vor. Für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht die leichte Überführbarkeit der neuen Verbin-



dung (II) in Isoviolanthron (III) durch Aluminiumchlorid-Backschmelze. Die Ausbeute ist recht gut, der gebildete Farbstoff sehr rein. Dieses günstige Ergebnis ist wohl darauf zurückzuführen, daß bei der Backschmelze des Zwischenkörpers II kaum Störungen

der Reaktion durch den entbundenen Wasserstoff auftreten, ein Zusatz von Braunstein ist deshalb überflüssig.

Daß die für die Zwischenverbindung angenommene Formel II zutrifft, ließ sich auch noch auf einem zweiten Weg erweisen. Wie ZINKE³ und BENNDORF zeigten, wird durch Nitrierung des 3, 9-Dibenzoylperylens (I) ein 4, 10-Dinitroderivat (IV) gebildet, das durch Reduktion in alkalischer Suspension mit Natriumhydrosulfit in V übergeht. Diese Reaktionen ließen sich auch auf die neue Verbindung II übertragen. Die Nitrierung des Zwischenkörpers II mit konzentrierter Salpetersäure in Eisessig ergibt eine Dinitroverbindung, die durch Reduktion in der Küpe in ein tiefgefärbtes, aus Nitrobenzol kristallisierbares Produkt verwandelt wird, dessen Zusammensetzung der Formel VII entspricht.

Die Reaktion verläuft demnach unter Reduktion der beiden Nitrogruppen und Abspaltung eines Moleküls Wasser und Bildung des heterozyklischen Fünfringes. Der Grundkörper der Verbindung VII, das 3 (CO), 4-Benzoylen-C-Phenyl-9, 10 (N)-pyroleninoperylen ist das Bindeglied zwischen dem Isoviolanthron (III) und dem C, C'-Diphenyl-3, 4(N) 9, 10(N)-dipyroleninoperylen (V). In konz. Schwefelsäure löst sich die neue Verbindung mit grünblauer Farbe, das Diphenyldipyroleninoperylen mit blauer Farbe. Im U V der Analysenquarzlampe fluoresziert die Lösung ersterer in konz. Schwefelsäure grün, die der Verbindung V rot.

Die Dehydrierung des 3, 9-Dibenzoylperylens (I) zur neuen Verbindung II läßt sich auch noch auf anderen Wegen ausführen. Sehr glatt bildet sich das 3 (CO), 4-Benzoylen-9-benzoylperylen durch längeres Stehenlassen einer mit einem Körnchen Ferrosulfat und wenigen Tropfen konz. gelber Salpetersäure ($d = 1.39$) versetzten Lösung des Dibenzoylperylens in konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur. Auch hier tritt in kurzer Zeit Farbumschlag von Blau nach Grünblau ein. Diese Reaktion dürfte eine katalytische sein. Auch Nitrobenzol ist zum Ringschluß geeignet. Durch Schütteln einer Lösung des 3, 9-Dibenzoylperylens in konz. Schwefelsäure mit Nitrobenzol tritt ebenfalls Bildung der Zwischenverbindung II ein, ein neuerlicher Beweis für die Reaktionsfähigkeit der peri-Wasserstoffatome im Perylen.

³ Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 153, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 423.

EXPERIMENTELLER TEIL.

(Bearbeitet mit EDUARD GESELL und GOTTFRIED HAUSWIRTH.)

3 (CO), 4-Benzoylen-9-benzoylperylen (II).

a) Aus 3,9-Dibenzoylperylen durch Oxydation mit Braunstein.

In eine auf -8° gekühlte Lösung von 4 g Dibenzoylperylen in 200 g konz. Schwefelsäure trägt man unter ständigem Rühren im Laufe von 4 Stunden 3.5 g gepulverten Braunstein anteilweise ein. Nach fünfstündigem Rühren verdünnt man mit 800 cm³ Wasser, sammelt den violettroten Niederschlag am Filter und wäscht gut mit Wasser aus. Zur Reinigung kristallisiert man mehrmals aus der fünfzigfachen Menge siedendem Nitrobenzol um. Bronze glänzende, violettrote Blättchen, Ausbeute an reinem Produkt 1—1.5 g.

4.048 mg Substanz gaben 13.06 mg CO₂ und 1.47 mg H₂O.

C₃₄H₁₈O₂. Ber. C 88.96, H 3.99%.

Gef. C 87.99, H 4.06%.

b) Aus 3,9-Dibenzoylperylen durch Oxydation mit Salpetersäure.

Eine Lösung von 1 g Dibenzoylperylen in 50 g konz. Schwefelsäure versetzt man mit einem Körnchen Ferrosulfat und 2 bis 3 Tropfen konz. gelber Salpetersäure ($d = 1.39$) und schüttelt bei Zimmertemperatur 7—8 Stunden. Die Farbe der Lösung wird nach einiger Zeit blaugrün. Man fällt das Reaktionsprodukt durch Verdünnen mit Wasser und arbeitet den violettroten Niederschlag wie unter a) beschrieben auf. Ausbeute 0.3—0.4 g.

4.210 mg Substanz gaben 13.61 mg CO₂ und 1.52 mg H₂O.

C₃₄H₁₈O₂. Ber. C 88.96, H 3.99%.

Gef. C 88.17, H 4.04%.

c) Aus 3,9-Dibenzoylperylen durch Behandeln mit Nitrobenzol-Schwefelsäure.

Man löst 1 g Dibenzoylperylen in 10 g konz. Schwefelsäure, fügt 40 g Nitrobenzol zu, schüttelt das Gemisch 3 Stunden bei Zimmertemperatur und läßt dann weitere 20 Stunden stehen. Auch hier tritt nach einiger Zeit der Farbumschlag nach Blaugrün ein. Zur Aufarbeitung verdünnt man mit Wasser, bläst das Nitrobenzol mit Wasserdampf ab, sammelt das Reaktionsprodukt

am Filter und wäscht mit Wasser. Reinigung wie früher. Die Lösungsfarbe der neuen Verbindung in siedendem Nitrobenzol ist leuchtend rot, die Fluoreszenz der Lösung gelb.

3·870 mg Substanz gaben 12·53 mg CO₂ und 1·40 mg H₂O.

C₃₄H₁₈O₂. Ber. C 88·96, H 3·99%.

Gef. C 88·30, H 4·05%.

Nitrierung des 3(CO),4-Benzoylen-9-benzoyl- perylens.

1 g der feingepulverten Verbindung II wird in einem Erlenmeyerkolben mit aufgeschliffenem Kühler mit einer Mischung von 30 cm³ Eisessig und 10 g konz. Salpetersäure ($d = 1·39$) 2½ bis 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkler, das Nitroprodukt scheidet sich in dunklen Kriställchen ab. Nach dem Erkalten wird filtriert, der Rückstand mit Wasser und Alkohol gewaschen. Zur Reinigung löst man in der 45fachen Menge siedendem Nitrobenzol, filtriert heiß und versetzt das Filtrat mit der gleichen Menge Eisessig. Die Dinitroverbindung (VI) scheidet sich in dunklen, metallisch glänzenden, rechteckigen Blättchen ab. Die neue Verbindung ist in den tiefersiedenden Mitteln fast unlöslich, in siedendem Nitrobenzol mit blaustichig roter Farbe leicht löslich. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure blaugrün.

4·116 mg Substanz gaben 11·19 mg CO₂ und 1·24 mg H₂O

4·194 mg „ „ 0·183 cm³ N, $t = 17^{\circ}$ C, $b = 731$ mm.

C₃₄H₁₆O₆N₂. Ber. C 74·43, H 2·94, N 5·11%.

Gef. C 74·15, H 3·37, N 4·94%.

Reduktion der Dinitroverbindung (VI) in der Küpe.

Man teigt 0·1 g der reinen Dinitroverbindung mit etwas Alkohol an, suspendiert in 25 cm³ Wasser, fügt 25 cm³ 3%ige wässrige Natronlauge und 0·5 g Natriumhydrosulfit hinzu und erwärmt 10 Minuten am siedenden Wasserbade. Es entsteht eine blaugrüne Küpe, die in kurzer Zeit über Blau in Violett übergeht. Durch Schütteln mit Luft scheidet sich das Reaktionsprodukt in blauen Flocken ab. Man sammelt am Filter und wäscht gut mit heißem Wasser und Alkohol. Dunkelblaues Pulver. Zur Reinigung löst man in der 50fachen Menge siedendem Nitrobenzol und versetzt die noch heiße filtrierte Lösung mit der gleichen Menge Xylol. Man erhält kleine dunkle Kriställchen. Die neue Verbin-

Die Substanz ist in den tiefersiedenden Mitteln kaum löslich, in siedendem Nitrobenzol mit tiefblauer Farbe löslich. Die Küpe der reinen Substanz ist blau, Baumwolle wird blau ausgefärbt. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure blaugrün.

5.127 mg Substanz gaben 0.265 cm³ N₂, t = 19° C, b = 726 mm.

C₃₄H₁₈ON₂. Ber. N 5.96%.

Gef. N 5.77%.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. FRITZ STIMLER ausgeführt.

Zur Kenntnis der Cannizzaroschen Reaktion

(II. Mitteilung)

Von

GUNTHER LOCK

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule
in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Dezember 1932)

In der vorliegenden Arbeit wurden weitere Halogenderivate des *m*-Oxybenzaldehydes bzw. deren Methyläther in ihrem Verhalten gegen Kalilauge untersucht¹, insbesondere wurden gemischthalogenhaltige Derivate, nämlich Chlor-brom-oxy-benzaldehyde hergestellt und der Cannizzaro-Reaktion unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde die Bromierung des 2-Chlor- und des 2,6-Dichlor-3-oxy-benzaldehydes durchgeführt.

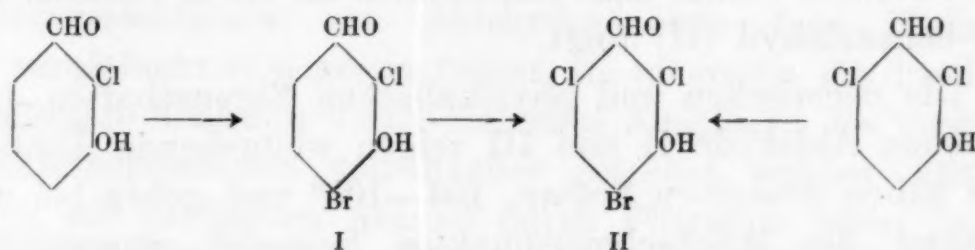
2-Chlor-3-oxy-benzaldehyd wurde mit 1 Mol Brom sowohl in Chloroform als auch in Eisessig bromiert. Bei Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel wurden unschwer zirka 83% der Theorie eines Monobromproduktes vom Schmp. 139—140° erhalten, während in Eisessiglösung nach oftmalig wiederholter Kristallisation nur zirka 27% desselben Monobromproduktes isoliert werden konnten; der Hauptteil war eine Gemenge, welches durch Kristallisation nicht vollständig trennbar war. Während also bei der Monobromierung in Chloroform hauptsächlich das Monobromprodukt vom Schmp. 139—140° gebildet wird, entsteht bei Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel anscheinend in überwiegender Menge daneben noch ein anderes Isomeres, denn der nach Abtrennung des Monobromproduktes vom Schmp. 139—140° erhaltene Rückstand ergab bei der Weiterbromierung in Eisessig mit überschüssigem Brom fast quantitativ dasselbe Dibromderivat, das auch bei der direkten Bromierung des 2-Chlor-3-oxy-benzaldehyds mit 2 Molen Brom beobachtet wurde.

Als Eintrittsstelle des Bromatoms ist entweder die Stellung 4 oder 6 zu erwarten. Von den entsprechenden Monobrom-2-chlor-3-oxy-benzoesäuren ist nur die durch Bromieren von 2-Chlor-3-

¹ Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 307, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 199.

oxy-benzoesäure erhältliche 6-Brom-2-chlor-3-oxy-benzoesäure vom Schmp. 116—118° bekannt geworden², deren Konstitution unter anderem durch die sterische Hinderung, die sie der Veresterung entgegensetzt, erhärtet wird. Das durch Bromierung von 2-Chlor-3-oxy-benzaldehyd erhaltene Monobromprodukt vom Schmp. 139 bis 140° konnte aber in eine Monobrom-2-chlor-3-oxy-benzoesäure vom Schmp. 206° übergeführt werden, für die also die Stellung 4 des Bromatoms folgt.

Die Stellung des Bromatoms im Monobrom-2-chlor-3-oxy-benzaldehyd (I) konnte aber auch auf direktem Wege, durch Überführen mit der molekularen Menge Chlors in einen Dichlorbrom-oxy-benzaldehyd (II) ermittelt werden, welcher auch durch Bromieren von 2,6-Dichlor-3-oxy-benzaldehyd erhalten werden konnte:

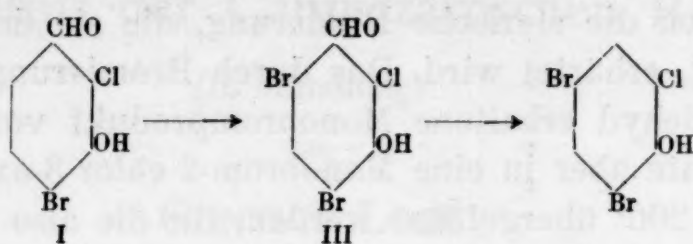


Die Bromierung des 2-Chlor-3-oxy-benzaldehydes in Chloroformlösung mit 2 Molen Brom hatte trotz stundenlangem Kochen nicht den gewünschten Erfolg; es konnte aus dem Reaktionsprodukt kein Dibromderivat isoliert werden. Als bei einer Wiederholung des Versuches zufällig Wasser zum Reaktionsgemisch gelangte, konnte durch mehrmaliges Umkristallisieren des öligen Chloroformrückstandes zirka 43% der Theorie eines Dibromderivates vom Schmp. 104—105° isoliert werden. Leicht und fast augenblicklich gelang, wie schon erwähnt, die Darstellung des Dibromderivates in Eisessig. Hier liegen also die Verhältnisse ähnlich, wie bei der Bromierung des *m*-Oxy-benzaldehydes mit drei Molen Brom¹. Auch dort findet bei Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel trotz längerem Kochen keine Bildung von Tribrom-oxy-benzaldehyd statt, während es mit Eisessig als Lösungsmittel schon bei mäßiger Wärme quantitativ gebildet wird.

Als Eintrittsstelle der Bromatome sind die Stellungen 4 und 6 anzunehmen, so daß im Dibromprodukt ein 2-Chlor-4,6-dibrom-3-oxy-benzaldehyd (III) vorliegt. Damit in Übereinstimmung steht auch seine Bildung bei der Weiterbromierung des

² MARTINI, Gazz. chim. 31, 1901, (II), S. 368; COPPADORO, Gazz. chim. 32, 1902, (I), S. 550.

2-Chlor-4-brom-3-oxy-benzaldehydes (I) sowie seine Überführung in das bekannte 2-Chlor-4, 6-dibrom-phenol:



Die Bromierung des 2, 6-Dichlor-3-oxy-benzaldehydes sowohl in Eisessig als auch in Chloroform als Lösungsmittel ergab ein Monobromderivat vom Schmp. 104—105°. Dieser Monobrom-dichlor-3-oxy-benzaldehyd, welcher, wie schon erwähnt wurde, auch durch Chlorierung des 2-Chlor-4-brom-3-oxy-benzaldehyd (I) entsteht, konnte in das bekannte 2, 4-Dichlor-6-bromphenol übergeführt werden, woraus seine Konstitution als ein 2, 6-Dichlor-4-brom-3-oxy-benzaldehyd (II) folgt.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der beiden neuen Aldehyde II und III zeigen weitgehende Ähnlichkeit. Beide haben denselben Schmp. 104—105° und geben bei der Bestimmung des Mischschmelzpunktes keinerlei wesentliche Depression. Die Möglichkeit einer Identität beider, nämlich des Chlor-dibrom-oxy-benzaldehydes und des Brom-dichlor-oxy-benzaldehydes, unter Annahme der Verdrängung eines Halogens durch das andere, war insbesondere durch die von HODGSON und SMITH³ in letzter Zeit beobachteten Wanderungen und Verdrängungen von Nitrogruppen bei der Bromierung, bzw. von Bromatomen bei der Nitrierung durchaus gegeben.

Die analytischen Bestimmungen des Chlors und des Broms nebeneinander ergaben aber, daß es sich hier tatsächlich um ein Monochlor-dibrom- (II) bzw. Monobrom-dichlor- (III) Derivat des *m*-Oxy-benzaldehydes handelt. Außerdem gab Aldehyd (II) einen Methyläther vom Schmp. 82°, Aldehyd (III) einen solchen von 100°. Auch bei diesen Methyläthern versagt die Mischprobe, der Mischschmelzpunkt liegt zwischen beiden Schmelzpunkten. Es liegt hier einer jener seltenen Fälle vor, bei dem die Bestimmung der Identität zweier Stoffe durch die Mischprobe versagt⁴.

³ Journ. Chem. Soc. London 133, 1931, S. 1500; Chem. Centr. (II) 1931, S. 1699.

⁴ AUWERS, TRAUN und WELDE, Ber. D. ch. G. 32, 1899, S. 3320; WALLACH, Liebigs Ann. 336, 1904, S. 16; DIELS und STEPHAN, Ber. D. ch. G. 40, 1907, S. 4339; H. MEYER, BROD und SOYKA, Monatsh. Chem. 34, 1913, S. 1125, 1135, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 122, 1913, S. 1125, 1135; H. MEYER

In der ersten Mitteilung¹ wurde die Einwirkung von Kalilauge auf Halogen-benzaldehyde untersucht, welche noch eine freie Hydroxylgruppe in *m*-Stellung enthalten. Im folgenden wurden die Versuche auch auf die entsprechenden Anisole ausgedehnt, deren Darstellung, soweit sie noch nicht bekannt waren, meist in bikarbonatalkalischer Lösung aus den entsprechenden Phenol-aldehyden mit Dimethylsulfat erfolgte. Das Verhalten dieser Derivate mit einer durch Verätherung verschlossenen Hydroxylgruppe war in allen untersuchten Fällen dem der Aldehyde mit freier Aldehydgruppe völlig analog. Es sind also die Abspaltungsreaktionen der Aldehydgruppe durchaus nicht auf Derivate mit freier Hydroxylgruppe in *m*-Stellung beschränkt.

Die Aufarbeitung von Disproportionierungen als auch von Eliminierungsreaktionen von Aldehyden ohne freie Hydroxylgruppe vereinfacht sich gegen früher, da einerseits die Produkte der Cannizzaro-Reaktion durch einfaches Ausäthern des verdünnten Reaktionsgemisches voneinander getrennt werden können, andererseits die gebildeten Anisole durch Filtration meist isolierbar sind. Verseifungen von Methoxylgruppen, wie sie nach PSCHORR⁵ bei der Disproportionierung von 5-Brom-veratrumaldehyd stattfinden, konnten in keinem Falle beobachtet werden. Die Eliminierungsreaktionen wurden immer durch Bestimmung der gebildeten Ameisensäure ergänzt, u. zw. nach vorhergehender Wasserdampfdestillation, der von sonstigen organischen Reaktionsprodukten durch Filtration oder durch Ausäthern in alkalischer Lösung befreiten Lösung, nach Ansäuern mit Schwefelsäure oder besser mit Phosphorsäure. In den Destillaten wurde durch Titration neutralisiert und die Ameisensäure nach der Sublimatmethode als Kalomel gewogen⁶.

Die in der ersten Mitteilung gemachte Beobachtung, daß nur jene Derivate die Aldehydgruppe bei der Behandlung mit Kalilauge abspalten, welche beide orthoständigen Wasserstoffatome substituiert enthalten, wurde neuerlich bestätigt. Aus den 2, 6-Dichlor-, 2, 4, 6-Trichlor-, 2, 4, 6-Tribrom-, 2-Chlor-4, 6-dibrom- und 4-Brom-2, 6-dichlor-Derivaten des *m*-Methoxy-benzaldehyds wurden die entsprechenden Anisole, nämlich 2, 6-Dichlor-anisol,

und BEER, Monatsh. Chem. 34, 1913, S. 1202, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 122, 1913, S. 1202; R. MEYER und W. MEYER, Ber. D. ch. G. 51, 1918, S. 1578; 52, 1919, S. 1249.

⁵ Liebigs Ann. 391, 1912, S. 32.

⁶ J. prakt. Chem. (2) 80, 1909, S. 368: 83, 1911, S. 323.

2, 4, 6-Trichlor- bzw. Tribrom-anisol, 2-Chlor-4, 6-dibrom-anisol und 4-Brom-2, 6-dichlor-anisol, neben Ameisensäure erhalten. Ebenso ergaben die 2-Chlor-4, 6-dibrom- bzw. 4-Brom-2, 6-dichlor-Derivate des *m*-Oxy-benzaldehyds, wie schon in anderem Zusammenhang erwähnt wurde, neben Ameisensäure 2-Chlor-4, 6-dibrom-phenol bzw. 4-Brom-2, 6-dichlor-phenol.

Der 2-Chlor-3-methoxy-benzaldehyd und der 4, 6-Dibrom-3-methoxy-benzaldehyd hingegen gaben analog den nicht methylierten Produkten glatte Disproportionierung. Es entstanden 2-Chlor-3-methoxy-benzoesäure, welche HODGSON und BEARD⁷ durch Oxydation des Aldehyds mit Permanganat erhielten, und 2-Chlor-3-methoxy-benzylalkohol, der mit der in der ersten Mitteilung durch Disproportionierung von 2-Chlor-3-oxy-benzaldehyd und folgender Methylierung des dabei entstandenen 2-Chlor-3-oxy-benzylalkohols erhaltenen Verbindung identisch war. Ebenso gibt 4, 6-Dibrom-3-methoxy-benzaldehyd den entsprechenden Benzylalkohol, welcher ebenfalls mit der durch Disproportionierung des Oxy-aldehyds¹ und folgender Methylierung hergestellten Verbindung identisch war, neben der noch nicht beschriebenen 4, 6-Dibrom-3-methoxy-benzoesäure vom Schmelzpunkt 202·5°.

Ebenso glatt unterliegt schließlich auch der 2-Chlor-4-brom-3-oxy-benzaldehyd wie auch sein Methyläther der Cannizzaro-Reaktion unter Bildung der entsprechenden Benzylalkohole und Benzoensäuren.

Da bisher Eliminierungen von Aldehydgruppen nur durch Behandlung mit 50%iger Kalilauge erzielt wurden, wäre es leicht denkbar, daß bei Anwendung weniger starker Kalilauge die Reaktion einen anderen Verlauf nähme, z. B. im Sinne einer Cannizzaro-Reaktion. Diesbezügliche Versuche mit 25%iger bzw. 10%iger Kalilauge gaben aber ebenfalls Eliminierung der Aldehydgruppe. Die mit 2, 4, 6-Tribrom-3-methoxy-benzaldehyd ausgeführten Parallelversuche mit 50, 25 und 10%iger Kalilauge gaben unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen (2 Stunden, 60—70°) folgende Ausbeuten:

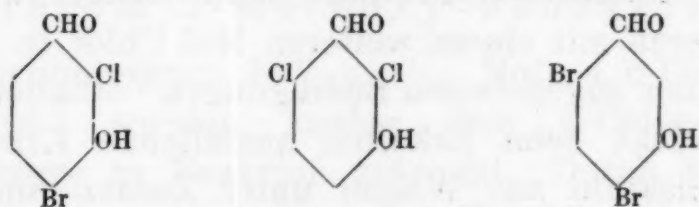
Konzentration der Kalilauge in Gewichtsprozenten	Ausbeute an Anisol bzw. Ameisensäure in Proz. d. Theorie
50	88
25	41
10	21

⁷ Journ. Chem. Soc. London 128, 1926, S. 147; Chem. Centr. (I) 1926, S. 2573.

Diese Werte sind von keiner besonderen Genauigkeit, da in unhomogenem System unter gelegentlichem Schütteln gearbeitet wurde, genügen in diesem Falle aber vollständig. Wegen der größeren Genauigkeit und der einfacheren Ermittlung wurde bei Anwendung von 25- bzw. 10%iger Kalilauge nicht das gebildete Anisol, sondern die entstandene Ameisensäure bestimmt.

Durch entsprechende Erhöhung der Reaktionszeit kann auch bei Anwendung verdünnterer Kalilauge als 50%iger ein vollständiger Umsatz erzielt werden. So wurden aus 2, 4, 6-Trichlor-3-methoxy-benzaldehyd nach 5stündigem Erhitzen mit 25%iger Kalilauge auf 60—70° am Rückflußkühler über 90% der Theorie an Anisol bzw. Ameisensäure erhalten.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei allen bisher untersuchten Derivaten des *m*-Oxy-benzaldehydes bzw. deren Methyläther nur jene die Aldehydgruppe unter dem Einfluß von Kalilauge abspalten, welche die beiden zur Formylgruppe in *o*-Stellung befindlichen Wasserstoffatome durch Halogenatome substituiert haben. Von den untersuchten Dihalogenderivaten, welche die Substituenten in *o*- oder *p*-Stellung in den drei möglichen Anordnungen, nämlich 2, 4-, 2, 6- und 4, 6- enthalten, gibt nur das 2, 6-Derivat unter Eliminierung der Aldehydgruppe das entsprechende Phenol, während die beiden anderen untersuchten Diderivate in normaler Weise disproportionieren.



Die untersuchten Triderivate, welche ja alle drei bevorzugten Wasserstoffatome substituiert enthalten (2, 4, 6-Trichlor- und Tribrom-, 2-Chlor-4, 6-dibrom und 2, 6-Dichlor-4-brom-Derivat), spalten alle mit Kalilauge die Aldehydgruppe unter Bildung des entsprechenden Halogenphenols und von Ameisensäure ab.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Wilhelm Hosaeus jun.)

2-Chlor-3-methoxy-benzaldehyd.

2-Chlor-3-oxy-benzaldehyd gibt bei der Methylierung mit Jodmethyl und Kalilauge ein Produkt, welches bei der Kristallisation aus Alkohol immer ölige Abscheidungen bildet, es scheint die Methylierung nicht vollständig vor sich gegangen zu sein.

Sehr leicht gelingt aber die Methylierung mit Dimethylsulfat und Natriumbikarbonat ⁷.

Disproportionierung: 8.5 g ($\frac{1}{20}$ Mol) 2-Chlor-3-methoxybenzaldehyd wurden mit 100 g 50%iger Kalilauge 4—5 Stunden am Wasserbad unter gelegentlichem Schütteln auf 60—70° (innen) erwärmt. Der anfangs an der Oberfläche schwimmende geschmolzene Aldehyd geht nach und nach in eine feste Masse über, so daß der Endpunkt der Disproportionierung leicht zu erkennen ist. Nach Verdünnung mit Wasser wurde der unlösliche Benzylalkohol abfiltriert und alkalifrei gewaschen (3.4 g). Er zeigte nach einmaliger Kristallisation aus Benzol den Schmelzpunkt 107—108° (korr.). Der Mischschmelzpunkt mit 2-Chlor-3-methoxybenzylalkohol ¹ gab keine Depression.

Durch Ansäuern des Filtrates wurden 3.8 g Säure vom Schmelzpunkt 158° erhalten, die nach Kristallisation aus Wasser den von HODGSON und BEARD ⁷ für 2-Chlor-3-methoxybenzoesäure angegebenen Schmelzpunkt 160° (korr.) zeigte.

2,6-Dichlor-3-methoxybenzaldehyd.

Der als Ausgangsprodukt benötigte 2,6-Dichlor-3-oxybenzaldehyd wurde aus den bei der Monochlorierung des *m*-Oxybenzaldehyds anfallenden Rückständen, aus denen auf einfache Weise kein einheitliches Produkt mehr isoliert werden konnte, durch Chlorieren mit einem weiteren Mol Chlor in Eisessiglösung unter den früher angegebenen Bedingungen ¹ erhalten. Die aus dem Reaktionsprodukt beim Erkalten ausfallende Kristallmasse war nach Kristallisation aus Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure rein, Schmelzpunkt 140.5° (korr.). Aus zirka 40 g Rückständen wurden 32 g 2,6-Dichlor-3-oxybenzaldehyd erhalten.

Der Methyläther wurde wieder mit Dimethylsulfat und Natriumbikarbonat hergestellt, zeigte aber unscharfen Schmelzpunkt. Bei nochmaliger Methylierung des Reaktionsproduktes wurde der scharfe Schmelzpunkt 103—104° erhalten, HODGSON und BEARD ⁷ geben 102° an.

Eliminierung der Aldehydgruppe: 4.1 g ($\frac{1}{50}$ Mol) 2,6-Dichlor-3-methoxybenzaldehyd wurden auf analoge Weise, wie bei der Disproportionierung des 2-Chlor-3-methoxybenzaldehyds angegeben wurde, mit 50%iger Kalilauge behandelt, wobei das Ausgangsprodukt nach kurzer Zeit niederschmilzt. Nach Verdünnen und Ausäthern wurden 3 g eines hellen Öles erhalten, welches nach mehrstündigem Stehen in der Kälte völlig erstarrt, Schmelz-

punkt 27—28°, in Übereinstimmung mit dem in der Literatur für 2,4-Dichlor-anisol angegebenen Schmelzpunkt⁸. Nach Kristallisation aus Methanol blieb der Schmelzpunkt unverändert. Die Ausbeute betrug 2.7 g, d. s. 76% d. Th.

Die alkalische Lösung wurde angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Die vereinigten Destillate wurden auf 2 l aufgefüllt und in einem aliquoten Teil die Ameisensäure nach der Sublimatmethode bestimmt. Gefunden: 7.117 g Kalomel, entsprechend 0.6954 g Ameisensäure anstatt 0.92 g, d. s. 75.5% d. Th.

2, 4, 6 - Trichlor - 3 - methoxy - benzaldehyd.

4.8 g ($\frac{1}{50}$ Mol) 2, 4, 6-Trichlor-3-methoxy-benzaldehyd vom Schmelzpunkt 76°⁷ wurden mit 50 g 25%iger Kalilauge am Rückflußkühler wie früher erhitzt. Das abfiltrierte Reaktionsprodukt wog 4 g, d. s. 95% d. Th., und zeigte nach Kristallisation aus Methanol den Schmelzpunkt 59.5°, übereinstimmend mit dem in der Literatur für 2, 4, 6-Trichlor-anisol angegebenen Schmelzpunkt⁸. Im Filtrat wurde wieder die Ameisensäure als Kalomel bestimmt. Gefunden: 8.638 g Kalomel, entsprechend 0.8442 g Ameisensäure anstatt 0.92 g, d. s. 91.8% d. Th.

4, 6 - Dibrom - 3 - methoxy - benzaldehyd.

Disproportionierung: 14.7 g ($\frac{1}{20}$ Mol) 4, 6-Dibrom-3-methoxy-benzaldehyd⁹ wurden analog dem 2-Chlor-derivat mit 50%iger Kalilauge in Reaktion gebracht. Durch Filtrieren des erkalteten Reaktionsgemisches wurden 7 g Alkohol erhalten, welcher nach zweimaliger Kristallisation aus Methanol den Schmelzpunkt 139° (korr.) zeigte. Der Mischschmelzpunkt mit 4, 6-Dibrom-3-methoxy-benzylalkohol¹ zeigte keine Depression.

Das Filtrat lieferte nach dem Ansäuern 8 g Säure, welche, aus Wasser unter Zusatz von Methanol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 200° zeigte. Eine weitere Kristallisation ergab den scharfen Schmelzpunkt 202.5° (korr.).

0.0965 g bzw. 0.1428 g Substanz gaben 0.1178 g AgBr (CARIUS) bzw. 0.1082 g AgJ (ZEISEL).

$C_7H_3O_2Br_2(OCH_3)$. Ber. Br 51.6, CH_3O 10.0%.

Gef. Br 51.96, CH_3O 10.0%.

⁸ HUGOUNENG, Ann. chim. (6) 20, S. 510.

⁹ HODGSON und BEARD, Journ. Chem. Soc. London 127, 1925, S. 875; Chem. Centr. (II) 1925, S. 21.

2, 4, 6 - Tribrom - 3 - methoxy - benzaldehyd.

Die Methylierung des 2, 4, 6-Tribrom-3-oxy-benzaldehyds mit Dimethylsulfat und Kalilauge ergab ein unreines Produkt; besser gelang die Methylierung bei Anwendung von Natriumbikarbonat.

18 g ($\frac{1}{20}$ Mol) 2, 4, 6-Tribrom-3-oxy-benzaldehyd wurden mit 10 g Natriumbikarbonat und 50 cm³ Wasser erwärmt und die Lösung filtriert. Die dunkle Lösung wurde noch heiß mit 10 g Dimethylsulfat in mehreren Teilen versetzt, wobei unter starker Erwärmung der Methyläther ausfällt. Der rohe Methyläther wurde aus der zehnfachen Menge Äthylalkohols umkristallisiert: Ausbeute 15.4 g, d. s. 82% d. Th.

0.1024 g bzw. 0.2480 g Substanz gaben 0.1554 g AgBr (CARIUS) bzw. 0.15 g AgJ (ZEISEL).

$C_7H_5OBr_3(OCH_3)$. Ber. Br 64.34, CH_3O 8.3%.

Gef. Br 64.58, CH_3O 8.0%.

Der 2, 4, 6-Tribrom-3-methoxy-benzaldehyd kristallisiert in schwach verfärbten Nadeln vom Schmp. 113° (korr.). Der Mischschmelzpunkt mit dem bei 119.5° schmelzenden freien Phenolkörper lag unter 90°.

Durch Oxydation wurde die ebenfalls nicht beschriebene 2, 4, 6-Tribrom-3-methoxy-benzoesäure erhalten.

5.6 g dieses Aldehydes wurden in 150 cm³ Wasser verteilt und allmählich eine Lösung von 1.58 g Kaliumpergamanat in 200 cm³ Wasser zugegeben. Schließlich wurde die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade vervollständigt. Die auf übliche Weise erhaltene Rohsäure wurde durch wiederholte Kristallisation aus 50%iger Essigsäure gereinigt und zeigte den Schmp. 154° (korr.). Die Ausbeute betrug 3 g, d. s. 51.7% d. Th.

0.1484 g Substanz gaben 0.2134 g AgBr (CARIUS).

$C_8H_5O_3Br_3$. Ber. Br 61.66%.

Gef. Br 61.2%.

Eliminierung der Aldehydgruppe: 6.2 g ($\frac{1}{60}$ Mol) 2, 4, 6-Tribrom-3-methoxy-benzaldehyd wurden mit 25 cm³ 50%iger Kalilauge zwei Stunden auf 60—70° (innen) erwärmt, wobei das anfangs unverändert aussehende Produkt zu einem harten Kuchen wird, welcher erst bei höherem Erhitzen, auf zirka 90°, niederschmilzt. Durch Verdünnen mit Wasser und Filtrieren wurden 5 g Substanz vom Schmp. 88° isoliert, d. s. 88% d. Th., welche aus Alkohol in farblosen Kristallen erhalten werden. Der Mischschmelzpunkt mit einem durch Methylierung von sym. Tribrom-

phenol mit Dimethylsulfat¹⁰ erhaltenen 2, 4, 6-Tribrom-anisol gab keine Depression.

Eliminierung mit 25%iger bzw. 10%iger Kalilauge: 3.73 g ($\frac{1}{100}$ Mol) 2, 4, 6-Tribrom-3-methoxy-benzaldehyd wurden mit 30 g 25%iger bzw. 10%iger Kalilauge wie oben erhitzt. Das abfiltrierte Reaktionsprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert und schmolz unscharf unter 70°, es lag wahrscheinlich ein Gemisch von Ausgangskörper mit Tribrom-anisol vor, welches aber bei so kleinen Ansätzen nicht ohne wesentliche Verluste zu trennen ist. Es wurde daher der Reaktionsfortschritt durch die leichter und genauer zu ermittelnde Ameisensäure bestimmt.

a) mit 25 % iger Kalilauge:

Gef. 1.92 g Kalomel, entsprechen 0.1876 g Ameisensäure.

Ber. 0.46 g Ameisensäure, d. s. 40.8 % d. Th.

b) mit 10 % iger Kalilauge:

Gef. 1.018 g, 1.006 g Kalomel entsprechen 0.0995 g bzw. 0.0983 g Ameisensäure.

Ber. 0.46 g Ameisensäure, d. s. 21.6, 21.4 % d. Th.

2 - Chlor - 4 - brom - 3 - oxy - benzaldehyd (I).

Darstellung: 6.3 g ($\frac{1}{25}$ Mol) 2-Chlor-3-oxy-benzaldehyd wurden in 70 cm³ Chloroform verteilt, allmählich mit einer Lösung von 6.4 g Brom in 50 cm³ Chloroform versetzt und schließlich eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde durch Umkristallisieren aus 50%iger Essigsäure gereinigt und zeigte den Schmelzpunkt 139—140° (korr.). Aus den Mutterlaugen wurde nach Abstumpfen der Essigsäure durch Ausäthern noch 1 g eines Gemenges erhalten, aus dem aber nur mehr 0.2 g Monobromprodukt vom Schmp. 139—140° zu isolieren waren. Die Ausbeute beträgt 8.1 g, d. s. 86 % d. Th.

Bei der Bromierung in Eisessig ($\frac{1}{20}$ Mol Aldehyd in 75 cm³ Eisessig und 8 g Brom in 25 cm³ Eisessig) wurden nach Verdünnen mit Wasser und wiederholter Kristallisation der Fällung aus 50%iger Essigsäure nur 3.2 g Monobromprodukt vom Schmp. 139 bis 140° erhalten, d. s. 27 % d. Th. Aus den Mutterlaugen wurde auf übliche Weise 7.3 g Rückstand erhalten, aus dem durch weitere Kristallisation nichts Einheitliches mehr zu isolieren war.

¹⁰ KOHN und FINK, Monatsh. Chem. 44, 1923, S. 192, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 132, 1923, S. 192.

Er wurde zur Darstellung von 2-Chlor-4,6-dibrom-3-oxy-benzaldehyd verwendet.

0·1105 g Substanz gaben 0·1546 g (AgCl + AgBr) (CARIUS)¹¹.

$C_7H_4O_2ClBr$. Gef. (AgCl + AgBr) 139·91, Br 33·62%.

Ber. (AgCl + AgBr) 140·64, Br 33·94%.

Der 2-Chlor-4-brom-3-oxy-benzaldehyd bildet farblose Nadeln vom Schmp. 139—140° (korr.), der Mischschmelzpunkt mit dem bei 139° schmelzenden 2-Chlor-3-oxy-benzaldehyd ergab eine starke Depression (110°). Er ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, kochendem Benzol und Chloroform, weniger löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in der Kälte, schwer löslich in kaltem Benzol und in 50%iger Essigsäure. Die wässrige Lösung gibt mit Eisen(3)chlorid eine undeutliche, sofort verschwindende Violettfärbung, während Alkalien grüngelb färben. Bromwasser und ammoniakalische Silbernitratlösung sind ohne sichtbare Einwirkung, neutrales und basisches Bleiazetat geben farblose, flockige Niederschläge, welche leicht löslich in Essigsäure sind. Die feste Substanz färbt sich beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure braun und geht mit grüngelber Färbung in Lösung.

Darstellung des Methyläthers: 2·35 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Substanz wurden mit 10 cm³ Dimethylsulfat und 10 g Natriumbikarbonat in 40 cm³ Wasser methyliert. Ausbeute 2 g, d. s. 80% d. Th. Nach Kristallisation aus 60%iger Essigsäure wurde der Schmp. 80·5° (korr.) beobachtet, welcher nach nochmaliger Kristallisation aus Methanol unverändert blieb.

0·1366 g Substanz gaben 0·1812 g (AgCl + AgBr) (CARIUS) und 0·157 g AgCl¹² d. s. 0·1022 g AgBr und 0·079 g AgCl.

$C_8H_6O_2ClBr$. Gef. (AgCl + AgBr) 132·65, Cl 14·3, Br 31·85%.

Ber. (AgCl + AgBr) 132·72, Cl 14·21, Br 32·03%.

¹¹ Die Berechnung der Analyse erfolgte in diesem Falle nur aus der Summe der Silbersalze. 100 g Substanz können theoretisch 140·64 g Halogensilber geben; gefunden wurden 139·91. Der Fehler verteilt sich hier fast zu $\frac{2}{3}$ auf das Silber und nur zu $\frac{1}{3}$ auf die Halogene. Der obige Fehler von 0·73 erniedrigt sich hier also auf 0·24. Bei Verbindungen, welche durch direkte Bromierung von Chlor-oxy-benzaldehyden erhalten wurden, wurde die Menge des eingetretenen Broms aus der Summe der Silbersalze dadurch bestimmt, daß man die theoretisch errechnete Menge des Chlorsilbers von der Summe der Silbersalze in Abzug bringt und den Rest als Bromsilber betrachtet. In diesem Falle wurden sämtliche Fehler nur auf das Brom allein übertragen.

¹² Die Bestimmung der beiden Halogene nebeneinander wurde durch Überführen des nach CARIUS erhaltenen Gemenges von Chlorsilber und Bromsilber durch Erhitzen im Chlorstrom in reines Chlorsilber durchgeführt.

Darstellung des Aldoximes: 1.2 g Aldehyd (I) wurden in Alkohol gelöst, mit 0.7 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1 g Soda in wenig Wasser gelöst, versetzt und über Nacht sich selbst überlassen. Dann wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der kristallisierte Ätherrückstand wurde aus einem Benzol-Toluol-Gemisch (1 : 1) umkristallisiert und 1.1 g farblose Nadeln vom Schmp. 193° (korr.) erhalten.

0.2018 g Substanz gaben 10.2 cm³ bei 18° und 747.6 mm.

C₇H₅O₂NClBr. Gef. N 5.82%.

Ber. N 5.59%.

Disproportionierung des Aldehydes (I): 2.3 g Aldehyd (I) ($\frac{1}{100}$ Mol) wurden mit 50%iger Kalilauge auf übliche Weise bei 60—70° behandelt. Nach sechs Stunden war das schwefelgelbe Phenolat vollständig in Lösung gegangen. Wie ein weiterer Versuch bei 80—90° zeigte, kann bei dieser Temperatur die Reaktionszeit ohne nachteilige Folgen bedeutend herabgesetzt werden. Bei der wie früher durchgeführten Aufarbeitung wurde durch Ausäthern aus bikarbonatalkalischer Lösung ein kristallisierter Rückstand erhalten, welcher durch Umlösen aus kochendem Toluol gereinigt wurde. Die Ausbeute betrug 1 g des Benzylalkohols, d. s. 85% d. Th.

0.1074 g Substanz gaben 0.1517 g (AgCl + AgBr)¹¹.

C₇H₆O₂ClBr. Gef. (AgCl + AgBr) 141.25, Br 34.43%.

Ber. (AgCl + AgBr) 139.45, Br 33.66%.

Der 2-Chlor-4-brom-3-oxy-benzylalkohol bildet farblose Kristalle vom Schmp. 135° (korr.), welche ähnliche Löslichkeitsverhältnisse besitzen, wie der oben beschriebene Aldehyd (I). Unterschiedlich ist das Verhalten der wässrigen Lösung gegen Bromwasser, welches einen farblosen Niederschlag hervorruft, wie auch das der Kristalle selbst gegen konzentrierte Schwefelsäure, wovon diese mit bordeauroter Farbe aufgenommen werden.

Darstellung des Methyläthers: 1.2 g ($\frac{1}{200}$ Mol) dieses Benzylalkohols wurden in 20 cm³ methylalkoholischer Kalilauge (enthaltend 0.28 g Kaliumhydroxyd) gelöst, mit 2 g Jodmethyl versetzt und am Rückflußkühler erhitzt. Der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert und zeigte den Schmp. 101° (korr.).

Die bei der Disproportionierung gebildete und auf übliche Weise isolierte Säure wurde durch Kristallisation aus kochendem Wasser gereinigt. Die Ausbeute beträgt 1 g, d. s. 80% d. Th.

0·0890 g Substanz gaben 0·1174 g (AgCl + AgBr)¹¹.

$C_7H_4O_3ClBr$. Gef. (AgCl + AgBr) 131·91, Br 31·89%.

Ber. (AgCl + AgBr) 131·68, Br 31·78%.

Die 2-Chlor-4-brom-3-oxy-benzoesäure bildet farblose Nadeln vom Schmp. 206° (korr.). Die wässrige Lösung gibt mit Eisen(3)-chlorid keine charakteristische Farbenreaktion. Bromwasser wird von der wässrigen Lösung verbraucht, gibt aber keinen Niederschlag. Auch Bleizucker gibt keinen Niederschlag, wohl aber Bleiessig. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist farblos.

Disproportionierung des Methyläthers: 2·5 g ($\frac{1}{100}$ Mol) 2-Chlor-4-brom-3-methoxybenzaldehyd wurden im kochenden Wasserbade fünf Stunden mit 50%iger Kalilauge behandelt. Durch Filtration wurde der Benzylalkohol abgetrennt (1·2 g) und durch Kristallisation aus Methanol gereinigt; er zeigte den Schm. und Mischschmp. 100—101° (korr.).

Durch Ansäuern des Filtrates wurde sofort reine Säure (1·2 g) erhalten.

0·1491 g Substanz gaben 0·1857 g (AgCl + AgBr) und 0·1607 g AgCl¹², d. s. 0·1056 g AgBr und 0·0801 g AgCl.

$C_8H_6O_3ClBr$. Gef. (AgCl + AgBr) 124·55, Cl 30·14, Br 13·29%.

Ber. (AgCl + AgBr) 124·74, Cl 30·10, Br 13·36%.

Die 2-Chlor-4-brom-3-methoxy-benzoesäure bildet farblose Kristalle vom Schmp. 154° (korr.), welche in Essigsäure und Äthylalkohol leicht löslich, in Wasser aber unlöslich sind. Zur Kristallisation eignet sich daher verdünnte Essigsäure und verdünnter Alkohol.

2-Chlor-4,6-dibrom-3-oxy-benzaldehyd (III).

Darstellung: Die bei der Monobromierung des 2-Chlor-3-oxy-benzaldehyds in Eisessig erhaltenen Rückstände (7·3 g) wurden in 25 cm³ Eisessig gelöst und mit überschüssigem Brom (5 cm³) in 15 cm³ Eisessig auf einmal versetzt. Das sich erwärmende Reaktionsgemisch wurde nach einigen Stunden in Wasser gegossen und die Fällung aus 50%iger Essigsäure umkristallisiert. Es wurden 8 g vom Schmp. 104—105° (korr.) erhalten, d. s. 82% d. Th., bezogen auf Monobromprodukt als Ausgangsmaterial.

Dasselbe Ergebnis hatte eine direkte Bromierung von 2-Chlor-3-oxy-benzaldehyd (7·8 g) mit zwei Molen Brom (16 g) in 100 cm³ Eisessig, wobei eine Ausbeute von 85% d. Th. (13·5 g) erhalten wurde.

0.1278 g bzw. 0.1305 g Substanz gaben 0.2107 g bzw. 0.2142 g (AgCl + AgBr) und 0.1745 g bzw. 0.1770 g AgCl¹², d. s. 0.1529 g AgBr + 0.0578 g AgCl bzw. 0.1571 g AgBr + 0.0571 g AgCl.

$C_7H_3O_2ClBr_2$. Gef. (AgCl + AgBr) 164.87, 164.14; Cl 11.18, 10.83; Br 50.93, 51.24%.

Ber. (AgCl + AgBr) 165.07, Cl 11.28, Br 50.88%.

Darstellung aus 4,6-Dibrom-3-oxy-benzaldehyd: 5.6 g 4,6-Dibrom-3-oxy-benzaldehyd¹ wurden in 75 cm³ Eisessig gelöst und mit 1 Mol Chlorgas aus 2 g Kaliumpermanganat) behandelt, wobei sich gegen Ende der Reaktion rötliche Kristalle ausscheiden. Durch Kristallisation aus 50%iger Essigsäure wurden 5.1 g vom Schmp. 104—105° erhalten, d. s. 81% d. Th.

Zur präparativen Darstellung des 2-Chlor-4,6-dibrom-3-oxy-benzaldehyd wird letztgenannter Darstellungsweise von den vorhergenannten der Vorzug zu geben sein, da das Ausgangsmaterial ungleich leichter und in besseren Ausbeuten zugänglich ist als der 2-Chlor-3-oxy-benzaldehyd.

0.1491 g Substanz¹³ gaben 0.2462 g (AgCl + AgBr) und 0.2038 g AgCl¹², d. s. 0.0671 g AgCl + 0.1791 g AgBr.

$C_7H_3O_2ClBr_2$. Gef. (AgCl + AgBr) 165.12, Cl 11.13. Br 51.12%.

Ber. (AgCl + AgBr) 165.07, Cl 11.28, Br 50.88%.

Der 2-Chlor-4,6-dibrom-3-oxy-benzaldehyd kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 104—105° (korr.). Er ist leicht löslich in Chloroform, weniger löslich in Benzol und Toluol und schwer löslich in Ligroin. Er gleicht in seinen Löslichkeitsverhältnissen wie auch im Verhalten seiner wässerigen Lösung gegenüber Alkalien, Bromwasser, ammoniakalischer Silbernitratlösung und Bleiazetate sehr dem 2-Chlor-4-brom-3-oxy-benzaldehyd. Unterschiedlich ist das Verhalten der Kristalle gegenüber konzentrierter Schwefelsäure. Das Monobromprodukt (I) gibt eine grüngelbe, das Dibromprodukt (III) eine rotgelbe Lösung. Beim Erwärmen dieser rotgelben Lösung tritt Dunkelfärbung und Entwicklung von Schwefeldioxyd ein. Nach Verdünnen mit Wasser und Auskochen des Schwefeldioxydes wurde intensiver Geruch nach Halogenphenolen beobachtet.

Darstellung des Methyläthers: Die Methylierung erfolgte in größerer Verdünnung als beim 2-Chlor-4-brom-3-

¹³ Da die Unterscheidung zwischen Monobrom-dichlor-(II) und Monochlor-dibrom-produkt (III) durch den Mischschmelzpunkt nicht möglich war und auch die sonstigen Eigenschaften ähnliche sind, wurden diese Produkte nach jeder Darstellung durch die Analyse geprüft.

oxy-benzaldehyd angegeben ist, da das Phenolat des Dibromproduktes (III) ziemlich schwer löslich ist (es wurden auf $\frac{1}{50}$ Mol 320 cm^3 Wasser angewandt). Die Ausbeute betrug 90% d. Th. Die aus Methanol, Äthanol oder Ligroin umkristallisierte Substanz hatte den Schmp. 100° .

0.0972 g Substanz gaben 0.154 g (AgCl + AgBr) und 0.1274 g AgCl¹², d. s. 0.1124 g AgBr und 0.0416 g AgCl.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{ClBr}_2$. Gef. (AgCl + AgBr) 158.44, Cl 10.59, Br 49.19%.

Ber. (AgCl + AgBr) 158.03, Cl 10.8, Br 48.66%.

Darstellung des Aldoxims: 1.57 g ($\frac{1}{200}$ Mol) Aldehyd (III) wurden, wie beim Monobromderivat (I) angegeben wurde, in das Oxim übergeführt. Der Ätherrückstand wurde aus Toluol umkristallisiert und zeigte den Schmp. $181\text{--}182^\circ$ (korr.).

0.1908 g Substanz gaben 7.1 cm^3 bei 749.4 mm und 16° .

$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{NClBr}_2$. Gef. N 4.32%.

Ber. N 4.25%.

Eliminierung der Aldehydgruppe aus dem Aldehyd (III): 3.1 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Aldehyd wurden mit 50%iger Kalilauge am Wasserbade erhitzt, bis das anfangs ausgefallene gelbe Phenolat in Lösung gegangen war. Der durch Ausäthern aus bikarbonatalkalischer Lösung erhaltene Rückstand wurde aus 50%iger Essigsäure oder aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Es wurden 2.7 g 2-Chlor-4, 6-dibrom-phenol vom Schmp. $75\text{--}76^\circ$ erhalten, d. s. 95% d. Th. Ein Mischschmp. mit einem durch direkte Bromierung von ortho-Chlor-phenol nach KOHN und RABINOWITSCH¹⁴ erhaltenen 2-Chlor-4, 6-dibrom-phenol lag ebenfalls bei $75\text{--}76^\circ$.

Die Ameisensäurebestimmung ergab 4.55 g Kalomel, entsprechend 0.445 g Ameisensäure, d. s. 96.7% d. Th.

Eliminierung der Aldehydgruppe aus dem Methyläther: 3.3 g ($\frac{1}{100}$ Mol) 2-Chlor-4, 6-dibrom-3-methoxybenzaldehyd wurden wie früher mit 50%iger Kalilauge erhitzt, wobei der Aldehyd zu einem Öl zusammenschmilzt, welches beim Erkalten erstarrt und ohne weitere Reinigung den Schmp. 75 bis 76° des 2-Chlor-4, 6-dibrom-anisols zeigt, der auch durch Kristallisation aus Äthanol nicht erhöht werden konnte. Die Ausbeute an 2-Chlor-4, 6-dibrom-anisol betrug 96% d. Th.

Die Ameisensäurebestimmung ergab 4.4 g Kalomel, entsprechend 0.43 g Ameisensäure, d. s. 93.5% d. Th.

¹⁴ KOHN und RABINOWITSCH, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 354, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 354.

2,6-Dichlor-4-brom-3-oxy-benzaldehyd (II).

Darstellung aus 2,6-Dichlor-3-oxy-benzaldehyd: 19.1 g ($\frac{1}{10}$ Mol) 2,6-Dichlor-3-oxy-benzaldehyd wurden in 80 cm³ Eisessig warm gelöst und mit einer Lösung von 16 g Brom in 10 cm³ Eisessig versetzt. Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur wurde einige Stunden am Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten fiel ein Teil des Reaktionsproduktes aus, welcher abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde (13 g). Das Filtrat wurde mit Wasser vollständig ausgefällt (6 g). Beide Fraktionen zeigten den Schmp. 103°. Durch Kristallisation aus einem Gemenge gleicher Teile Benzol und Ligroin (80 cm³) wurde der Schmp. auf 104—105° (korr.) erhöht.

Die analoge Bromierung in Chloroformlösung ergab einen öligen Rückstand, welcher auch nach einigem Stehen über Schwefelsäure nicht kristallisierte. Durch Lösen in heißer 50%iger Essigsäure wurden wieder Kristalle vom Schmp. 104—105° erhalten.

0.1627 bzw. 0.1392 g Substanz gaben 0.2863 g bzw. 0.2428 g (AgCl + AgBr) und 0.2596 g bzw. 0.2197 g AgCl¹², d. s. 0.1128 g AgBr + 0.1735 g AgCl bzw. 0.0976 g AgBr + 0.1452 g AgCl.

C₇H₃O₂Cl₂Br. Gef. (AgCl + AgBr) 175.97, 174.42; Cl 26.38, 25.81; Br 29.5, 29.83%.

Ber. (AgCl + AgBr) 175.83, Cl 26.28, Br 29.61%.

Darstellung aus 2-Chlor-4-brom-3-oxy-benzaldehyd: 2.3 g Aldehyd (I) ($\frac{1}{100}$ Mol) wurden in 50 cm³ Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge Chlorgas (aus 1 g Kaliumpermanganat) chloriert, wobei das Reaktionsprodukt ausfällt. Ausbeute 2 g vom Schmp. 104—105°, d. s. 74% d. Th.

0.0903 g Substanz¹³ gaben 0.1592 g (AgCl + AgBr) und 0.1446 g AgCl¹², d. s. 0.0617 g AgBr + 0.0975 g AgCl.

C₇H₃O₂Cl₂Br. Gef. (AgCl + AgBr) 176.3, Cl 26.71, Br 29.06%.

Ber. (AgCl + AgBr) 175.83, Cl 26.28, Br 29.61%.

Der 2,6-Dichlor-4-brom-3-oxy-benzaldehyd kristallisiert in farblosen Kristallen vom Schmp. 104—105° (korr.). Beim Vermischen der Aldehyde (II) und (III) vom Schmp. 104—105° in verschiedenen Gewichtsverhältnissen (1 : 1; 1 : 3; 3 : 1) wurde in allen Fällen der Schmp. 103.5—104°, nach vorherigem Erweichen, beobachtet. Die Löslichkeitsverhältnisse gleichen denen der Aldehyde (I) und (III). Die wässrige Lösung, welche durch Spuren Alkali grüngelb gefärbt wird, gibt mit neutralen und basischen Bleiazetaten, wie auch beim Kochen mit Silbernitratlösung einen farblosen Niederschlag. Eisen(3)chlorid färbt die wässrige Lösung violett. Die feste Substanz wird beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure rot, geht aber mit gelber Farbe in Lösung.

Darstellung des Methyläthers: Diese erfolgte wie bei Aldehyd (III) angegeben wurde. Der Umsatz war gering, es mußte die Methylierung mehrere Male mit neuen Mengen Methylierungsmittel wiederholt werden. Durch Kristallisation aus Methyl- oder Äthylalkohol wurden Kristalle vom Schmp. 82° erhalten, welche gemischt mit denen des Methyläthers vom Aldehyd (III) vom Schmp. 100° keine Depression gaben, der Mischschmelzpunkt lag bei $85-90^{\circ}$.

0.1316 g Substanz gaben 0.2193 g (AgCl + AgBr) und 0.1985 g AgCl¹², d. s. 0.0878 g AgBr + 0.1315 g AgCl.

$C_7H_5O_2Cl_2Br$. Gef. (AgCl + AgBr) 166.7, Cl 24.72, Br 28.39%.

Ber. (AgCl + AgBr) 167.1, Cl 24.98, Br 28.15%.

Darstellung des Aldoximes: 1.3 g Aldehyd (II) wurde wie früher oximiert. Der Ätherrückstand wurde aus Toluol umkristallisiert. Es wurden 1.1 g Aldoxim vom Schmp. 193° (korr.) erhalten.

0.1066 g Substanz gaben 4.8 cm^3 bei 746.5 mm und 17° .

$C_7H_4O_2NCl_2Br$. Gef. N 5.2%.

Ber. N 4.92%.

Eliminierung der Aldehydgruppe aus dem Aldehyd (II): 2.7 g Aldehyd (II) wurden wie früher mit 50% iger Kalilauge behandelt. Der durch Ausäthern der bikarbonatalkalischen Lösung erhaltene, erstarrende Rückstand (2.6 g) wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und zeigte den Schmp. 68° . Ein Mischschmelzpunkt mit einem durch Bromieren von 2,4-Dichlorphenol in Eisessig mit überschüssigem Brom erhaltenen 2,4-Dichlor-6-brom-phenol¹⁵ lag ebenfalls bei 68° .

Die Ameisensäurebestimmung ergab 4.33 g Kalomel, entsprechend 0.423 g Ameisensäure, d. s. 92% d. Th.

Eliminierung der Aldehydgruppe aus dem Methyläther: 2.85 g ($\frac{1}{100}$ Mol) 2,6-Dichlor-4-brom-3-methoxy-benzaldehyd wurden wie früher verarbeitet. Durch Filtration des erkalteten Reaktionsgemisches wurde 2,4-Dichlor-6-brom-anisol vom Schmp. 65° erhalten. Der Schmp. konnte auch durch Kristallisation aus 50%igem Äthanol, in Übereinstimmung mit den Literaturangaben¹⁴ nicht erhöht werden. Die Ausbeute betrug 2.4 g, d. s. 92.3% d. Th.

Die Ameisensäurebestimmung ergab 4.61 g Kalomel, entsprechend 0.4505 g Ameisensäure, d. s. 97.9% d. Th.

¹⁵ GARZINO, Gazz. chim. 17, S. 495; KOHN und SUSSMANN, Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 590, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 134, 1925, S. 590.